

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Diseño, síntesis, y estudio cristalográfico de nuevos materiales  
metal-orgánicos de indio y su aplicación en el ámbito de las  
reacciones multicomponente de Strecker y Ugi**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Daniel Reinares Fisac**

**Directores**

**María Ángeles Monge Bravo**  
**Felipe Gándara Barragán**

**Madrid**

**© Daniel Reinares Fisac, 2020**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



**TESIS DOCTORAL**

Diseño, síntesis, y estudio cristalográfico de nuevos materiales metal-orgánicos de indio y su aplicación en el ámbito de las reacciones multicomponente de Strecker y Ugi.

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Daniel Reinares Fisac

DIRECTOR

María Ángeles Monge Bravo  
Felipe Gándara Barragán





**Universidad Complutense de Madrid**  
**Facultad de Ciencias Geológicas**



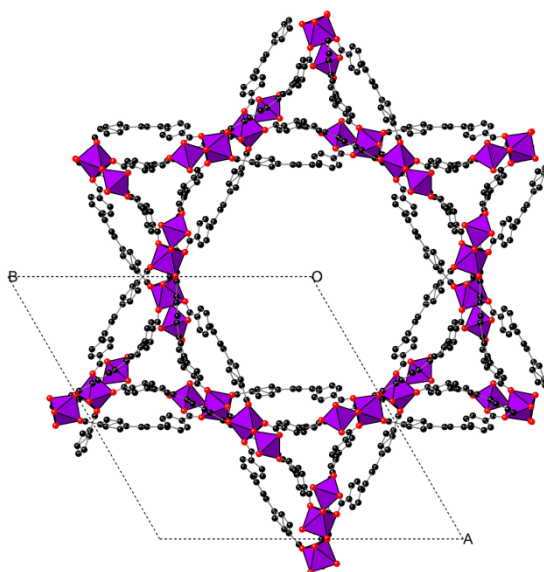
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas**



**Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid**

Tesis doctoral

Diseño, síntesis, y estudio cristalográfico de nuevos materiales metal-orgánicos de indio y su aplicación en el ámbito de las reacciones multicomponente de Strecker y Ugi.



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor  
Autor: Daniel Reinares Fisac

Directores: María Ángeles Monge Bravo y Felipe Gándara Barragán

Madrid, 2020

## **Agradecimientos**

Deseo dar mi agradecimiento muy sincero a mi directora, María Ángeles Monge Bravo, por su labor y dedicada atención, así como a mi codirector Felipe Gándara Barragán, por su paciencia y criterio.

A ello quiero sumar mi más cariñoso agradecimiento a Lina M. Aguirre Díaz y a Marta Iglesias Hernández, siempre con sugerencias e ideas.

Finalmente, quedo siempre en deuda por el apoyo, la sabiduría y el buen hacer de María Lourdes Fernández Díaz, mi tutora.

# Índice

	Página
<b>Listado de abreviaturas utilizadas</b>	1
<b>RESUMEN</b> en español.	3
<b>RESUMEN</b> en inglés.	5
<b>PRÓLOGO</b> Sobre los fundamentos intelectuales y formativos de la presente memoria y el reconocimiento a la herencia científica y cristalográfica.	7
<b>PARTE PRIMERA</b> Introducción en que se explican todos los términos, los conceptos y las definiciones sobre las redes de coordinación de tipo metal-organic framework (MOF) sus partes y las utilidades.	11
1.1 Compuestos de coordinación de tipo MOF.	15
1.2 Tratamiento ulterior, propiedades y aplicaciones.	38
<b>PARTE SEGUNDA</b> Sobre el plan de trabajo, los antecedentes inmediatos y la exposición de los supuestos auxiliares, las condiciones de observación y de la experimentación, las hipótesis y las predicciones realizadas.	47
2.1 Antecedentes: desarrollo de materiales tipo MOF de indio Tratamiento ulterior, propiedades y aplicaciones.	47
2.2 Supuestos auxiliares (SA) y contexto experimental.	54
2.3 Hipótesis (H), predicciones (P) e implicaciones contrastadoras.	57
2.4 Estructura y casos de estudio.	61
<b>PARTE TERCERA</b> Sobre la metodología y las técnicas empleadas en el trabajo experimental.	65
3.1 La síntesis de tipo hidrotermal.	66
3.2 Técnicas de caracterización.	68
3.3 Técnicas de resolución estructural.	71
3.4 Metodología en las reacciones catalíticas.	76

<b>PARTE CUARTA</b> Estudio de caso: De cómo diseñar y sintetizar el material MOF <b>InPF-110</b> , y del análisis de su comportamiento catalítico mediante la reacción multicomponente de Strecker.	79
4.1 Procesos de síntesis y diseño del material <b>InPF-110</b> .	80
4.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-110</b> .	84
4.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-110</b> .	92
4.4 La reacción de Strecker y el uso potencial del material <b>InPF-110</b> como catalizador.	98
4.5 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica del material <b>InPF-110</b>	100
4.6 Resultados, análisis de la actividad catalítica del MOF <b>InPF-110</b> y caracterización de los reactivos y de los productos de la reacción de Strecker.	102
4.7 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción.	113
4.8 Observaciones principales y estado de la contrastación.	115
4.9 Anexo.	116
 <b>PARTE QUINTA</b> Estudio de caso: Sobre el diseño de dos materiales laminares, neutro ( <b>InPF-50</b> ) y aniónico ( <b>InPF-51</b> ), su estudio comparativo de la actividad catalítica y de sus mecanismos en el marco de la reacción multicomponente de Ugi.	 123
5.1 Procesos de síntesis y diseño de los materiales <b>InPF-50</b> e <b>InPF-51</b> .	124
5.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-50</b> .	127
5.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-50</b> .	132
5.4 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-51</b> .	137
5.5 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-51</b> .	141
5.6 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica de los materiales <b>InPF-50</b> e <b>InPF-51</b> .	147
5.7 Reacción multicomponente de Strecker mediante el empleo de los materiales catalizadores <b>InPF-50</b> e	148

<b>InPF-51.</b>	
5.8 Las reacciones de Ugi y el uso potencial de los materiales <b>InPF-50</b> y <b>InPF-51</b> como catalizadores.	149
5.9 Resultados, análisis de la actividad catalítica de los MOF <b>InPF-50</b> e <b>InPF-51</b> , y caracterización de los reactivos y los productos de la reacción de Ugi.	153
5.10 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción.	161
5.11 Observaciones principales y estado de la contrastación.	164
5.12 Anexos.	166
 <b>PARTE SEXTA</b> Estudio de caso: Sobre el diseño de un material tipo MOF aniónico ( <b>InPF-60</b> ) cuya estructura sea periódica en las tres dimensiones del espacio, su análisis cristalquímico y su estudio de la actividad catalítica y de su mecanismo en el marco de las reacciones de Strecker y de Ugi.	171
6.1 Procesos de síntesis y diseño.	172
6.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-60</b> .	175
6.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF <b>InPF-60</b> .	179
6.4 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica del material <b>InPF-60</b> .	183
6.5 Reacciones multicomponente de Strecker y de Ugi mediante el empleo del material catalizador <b>InPF-60</b> .	184
6.6 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción.	185
6.7 Observaciones principales y estado de la contrastación.	187
 <b>PARTE SÉPTIMA</b> De la contextualización de los materiales mostrados, su síntesis y sus propiedades catalíticas: Sobre la creación de una base de datos a fin de desarrollar un análisis estadístico y sentar las bases de un futuro estudio de sus características químicas y cristalográficas que permita el diseño de materiales tipo MOF de indio.	189
7.1 Sobre la definición de material tipo MOF para su consideración en el análisis estadístico.	192
7.2 De las fuentes y la recopilación de los datos de los materiales tipo MOF de indio.	196
7.3 Sobre las características estructurales globales de los materiales analizados.	199

7.4	Sobre la síntesis de los materiales tipo MOF de indio.	207
7.5	Sobre el empleo de los materiales tipo MOF de indio y la relación entre sus características estructurales y la actividad catalítica.	220
7.6	Observaciones principales y estado de la contrastación.	227
<b>PARTE OCTAVA</b>	Sobre los resultados de la contrastación del planteamiento hipotético (H), sus consecuencias, y de las propuestas finales.	231
8.1	Sobre las consecuencias del rechazo del planteamiento hipotético y las conclusiones a partir de las observaciones.	233
8.2	De las propuestas hipotéticas que pudieran constituir las próximas etapas.	235
<b>EPÍLOGO</b>		237
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		239
<b>ANEXO FINAL 1</b>	Tabla Materiales MOF de Indio	273
<b>ANEXO FINAL 2</b>	Artículos y publicaciones	379

# Listado de abreviaturas utilizadas

**1,3,5-H<sub>3</sub>btc:** *1,3,5-benzenotricarboxílico*

**ACS:** American Chemical Society

**AE:** Análisis químico elemental

**BET:** método de medición de superficie específica desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller.

**Ĉ:** Condición experimental

**CCDC:** *The Cambridge Crystallographic Data Centre*

**CSIC:** Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**DMF:** N,N-dimetilformamida

**DMSO:** dimetilsulfóxido

**EDX:** Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X

**GC-MS:** Cromatografía de Gases – Masas

**H:** Hipótesis; planteamiento

**H<sub>2</sub>bdc:** ácido tereftálico

**H<sub>2</sub>dp:** ácido *difénico*

**H<sub>2</sub>dpmda:** ácido *4,4'-difenilmetanodicarboxílico*

**H<sub>2</sub>hfipbb:** ácido *4,4'-hexafluoroisopropilidenobisbenzoico*

**H<sub>3</sub>btb:** *1,3,5-Tris(4-carboxifenil)benceno*; btb<sup>-3</sup> si desprotonado

**H<sub>3</sub>btc:** *1,3,5-benzenodicarboxílico*

**H<sub>3</sub>popha:** ácido *4-carboxi-2-nitrofenoxi-isoftálico*

**H<sub>4</sub>mtb**: ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrayltetrakisbenzoico; mtb<sup>-4</sup> si desprotonado

**ICMM**: Instituto de Ciencia de Materiales Madrid

**IR**: Espectroscopía Infrarroja

**IUPAC**: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**ME**: Medidas de masa exacta

**MEB**: Microscopía electrónica de barrido

**MOF**: *Metal-Organic Framework*

**NMR**: Resonancia Magnética Nuclear

**Ø**: Observación de resultados

**P**: Predicción

**PXRD**: Difracción de rayos X de polvo

**RMC**: Reacción Multicomponente (*MCR*; *Multi-component reaction*)

**SA**: Supuesto auxiliar

**SBU**: *Secondary Building Unit*

**SCXRD**: Difracción de rayos X de monocristal

**SEM**: Microscopía electrónica de barrido

**TGA**: Análisis termogravimétrico

**TMSCN**: trimetilsilil cianuro

**TON**: referido a catálisis, *turnover number* (mmol de sustrato/mmol de catalizador)

**USC**: Unidad Secundaria de Construcción (ver *SBU*; *Secondary Building Unit*)



# Resumen

## En español.

El campo de las redes de coordinación metal-orgánicas, conocidas por su denominación y abreviatura inglesa (*Metal-Organic Frameworks*, MOF) constituye un área en auge, novedosa pero ya con una destacada madurez gracias a más de dos décadas de investigación. Se trata de materiales formados por la combinación de cationes metálicos enlazados mediante moléculas orgánicas resultando en estructuras cristalinas tridimensionales. Como parte de la Química Reticular, el diseño y la obtención de MOFs ha permitido explorar un campo muy versátil, con amplia variabilidad estructural cuyas aplicaciones se extienden a lo largo de un gran abanico de opciones: estudios catalíticos, almacenamiento y separación de gases, sensores, captación y adsorción de agua, entre otros.

El uso de materiales tipo MOF en el ámbito de la catálisis es especialmente interesante considerando las actuales tendencias medioambientales y sustentables de la investigación. Se prioriza aquello que reúna las cualidades de ser económico, fácil de producir y no tóxico, con el fin de reducir su impacto en la Naturaleza, aumentar la eficiencia, evitar disolventes contaminantes y reducir la generación de residuos. En este sentido, y cumpliendo con estos preceptos, mediante el empleo de MOFs como catalizadores heterogéneos, reciclables a lo largo de sucesivas reacciones, es posible economizar en el empleo, tanto del propio catalizador necesario, como de los reactivos. Gran parte de ello reside en un diseño versátil, consiguiendo las mejores características en lo relativo al entorno de coordinación del metal o la accesibilidad de los centros activos. En este trabajo, la elección del metal indio, con un marcado carácter ácido de Lewis y sus entornos de coordinación, ha permitido la síntesis de un total de cuatro nuevas estructuras.

El objetivo principal del proyecto desarrollado ha sido el diseño y preparación de los materiales tipo MOF **InPF-110**, **InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-60** con actividad catalítica en la realización de transformaciones orgánicas multicomponente, junto al estudio detallado de su actividad para obtener información sobre los mecanismos de reacción que tienen lugar dentro los poros o en la superficie de cada uno de los MOFs. Las moléculas orgánicas puente empleadas en su cristalización han sido el H<sub>3</sub>btb (*1,3,5-Tris(4-carboxifenil)benceno*) en el caso de los tres primeros materiales, y el H<sub>4</sub>mtb

(ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrayltetrakisbenzoico) en el último. Para llevar a cabo este trabajo, se ha recurrido a técnicas de difracción de rayos X, técnicas cromatográficas, resonancia magnética nuclear, microscopía óptica y electrónica, y análisis termogravimétricos, entre otras.

En este contexto, el análisis topológico de las redes ha sido un protagonista fundamental para llevar a cabo los objetivos. La simplificación de las mismas en forma de nodos y su conectividad ha permitido comprender mejor las características de cada uno de los materiales, e interpretar los posibles mecanismos de reacción a partir de los experimentos de actividad catalítica. Todo ello ha repercutido en una mayor profundidad a la hora de relacionar la estructura con sus propiedades y su potencial como catalizador. Para llevar a cabo los estudios de actividad catalítica, se ha recurrido a reacciones multicomponente: la reacción de Strecker y la de Ugi. Los diversos materiales han sido evaluados en condiciones experimentales comparables, a fin de poder inducir qué factores estructurales tienen relevancia a la hora de obtener mayores rendimientos.

Finalmente, un estudio bibliográfico y descriptivo de los materiales tipo MOF de indio completa los objetivos propuestos. De esta forma se ha podido conocer cómo son y qué características cristaloquímicas presentan, pudiendo integrar las nuevas estructuras de este trabajo en su contexto.

Las conclusiones permitieron reforzar la propuesta del mecanismo dual, por la cual la presencia tanto de centros ácidos como básicos puede tener una gran relevancia para la obtención de altos rendimientos de los compuestos deseados en el ámbito de estas reacciones multicomponente (**InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-60**). Sin embargo, se observó que una destacada porosidad, junto a la fácil accesibilidad a una gran cantidad de centros activos, puede ser de gran relevancia al sincronizar la activación de los reactivos de partida y promover, no solamente altos rendimientos, sino también una selectividad total, como en el caso del **InPF-110**.

## Resumen. *Abstract.*

En inglés. *In english.*

The field of Metal-Organic frameworks (known as MOFs) represents a growing area, novel but already with an outstanding maturity after more than two decades of research. MOFs are materials formed by the combination of metal cations linked by organic molecules, resulting in three-dimensional crystalline structures. As part of Reticular Chemistry, the design and production of MOFs have made possible a new versatile field of research, with wide structural variability whose applications spread over a large range of options: catalytic studies, gas storage and separation, sensors, water capture and adsorption, among others.

Currently, considering present environmental and sustainable trends in research, the use of MOF materials in the field of catalysis becomes very interesting. It meets the qualities and nowadays priorities of being economical, easy to produce and non-toxic in order to reduce its impact on Nature, increase efficiency, avoid polluting solvents, and reduce waste generation. In this way, through the use of MOFs as heterogeneous catalysts, which can be recyclable throughout successive reactions, it is possible to save on the use of the catalyst itself and the reagents. This is because of their versatile design, achieving the best characteristics in relation to the metal coordination environment or the accessibility of the active centers. In this work, the choice of indium metal, with a strong Lewis acid character and its coordination environments has allowed the synthesis of a total of four new structures.

The key objective of this project has been the design and preparation of MOF-type materials **InPF-110**, **InPF-50**, **InPF-51** and **InPF-60**, whose catalytic activity has been tested carrying out multicomponent organic transformations. In addition, a detailed study of their activity has been performed to obtain information on the reaction mechanisms that take place within the pores or on the surface of each one of the MOFs. The organic bridging molecules used in its crystallization have been H<sub>3</sub>btb (1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl) benzene) in the case of the first three materials and H<sub>4</sub>mtb (4,4',4'',4'''-methanetetrayltetrabenzoic acid) in the last one. To carry out this work, X-ray diffraction techniques, chromatographic techniques, nuclear magnetic resonance, optical and electronic microscopy, and thermogravimetric analysis, among others, have been used.

The topological analysis of the networks has been a fundamental protagonist to carry out the objectives. Their simplification as nodes and their connectivity has allowed a more proper understanding of the characteristics of each one of the materials, and their possible reaction mechanisms based on catalytic activity experiments. To carry out the catalytic activity studies, multicomponent reactions have been used: the Strecker reaction and the Ugi reaction. All four materials have been evaluated under comparable experimental conditions, in order to be able to induce which structural factors are relevant when it comes to obtaining higher yields.

Finally, a bibliographical and descriptive study of all published indium MOF-type materials completes this work. In this way, it has been possible to appreciate how they are and what crystallochemical characteristics they have. In that manner, we were capable to integrate the new structures of this work in their context.

Among the conclusions, results obtained made possible to emphasize the previous proposal of the dual mechanism, by which the presence of both acid and basic centers can have broad relevance for obtaining high yields of the desired compounds of these multicomponent reactions (**InPF-50**, **InPF-51** and **InPF-60**). However, it was observed that an outstanding porosity, together with the easy accessibility to a significant number of active centers, can be of great relevance by synchronizing the activation of the starting reagents and promoting, not only high yields, but also total selectivity, like in the case of the **InPF-110**.

# Prólogo

## Sobre los fundamentos intelectuales y formativos de la presente memoria y el reconocimiento a la herencia científica y cristalográfica.

*“Cum non sim nescius, quam tu ames Nihil, non quidem ob pretii vilitatem, sed propter lascivi passeris lusum argutissimum simul et venustissimum: facile mihi est conjicere, tanto tibi gratius et acceptius fore munus, quanto id Nihilo vicinius.*

*Quicquid id est, quod aliqua Nihili cogitatione tibi allubescat, id et parum et parvum et vilissimum et minime durabile, hoc est pene nihil esse oportet. Qualia cum in rerum natura multa sint, est tamen inter ea delectus. Cogitabis fortasse de uno ex atomis Epicuri: verum id Nihil est. Nihil vero a me habes antea. Eamus itaque per elementa, hoc est per ea, quae sunt in unaquaque re minima.”<sup>1</sup>*

Johannes Kepler. *Strena, seu de Nive Sexangula*<sup>2</sup>

Escriben dos referentes del estudio de la Ciencia en España que jamás hay que abordar la investigación de esta disciplina sin perder de vista ningún aspecto material y humano.<sup>3</sup> A partir de tan sabio trabajo, las palabras que se escriben a continuación pretenden mostrar el espacio intelectual de partida desde el cual se ha desarrollado tanto la formación doctoral como la redacción de la presente memoria.

El complejo sistema epistemológico de la ciencia está diseñado con el fin de entender lo que nos rodea. El hecho de que los científicos sean personas *como*

---

<sup>1</sup> “Puesto que no soy ignorante de cuánto tú amas la nada, no, sin duda, por la insignificancia de su valor sino más como el jugueteo del alegre gorrión, muy vivo y lleno de alegría; para mí es fácil conjeturar cuánto más agradable será para ti un regalo cuanto más vecino sea de la Nada.

De cualquier manera, para que te comience a gustar la Nada con cierta reflexión, conviene que esto (el regalo) sea poco y pequeño, insignificante y mínimamente duradero: esto es, casi Nada. Puesto que en la naturaleza hay muchas cosas así hay que decidir entre ellas. Puedes pensar quizás en los átomos de Epicuro: esto realmente no es nada. De mi parte antes no has tenido nada. Entonces vayamos a por los elementos, esto es, a por aquello que es la parte más pequeña en cada cosa.” Traducción de Laia Mesalina Rodríguez Pérez.

<sup>2</sup> Kepleri, J. (1611). *Strena, Seu de Nive Sexangula*, Francofurti ad Moenum: apud Godefridum Tampach. Disponible en versión original digitalizada por la Escuela Politécnica Federal de Zúrich: <http://www.e-rara.ch/doi/10.3931/e-rara-3509>. [última visita el 2 de julio de 2020]

<sup>3</sup> Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 13-16.

*todo el mundo* obliga a afrontar toda esta práctica como una consecuencia directa de dependencias, exigencias, poderes y pugnas permanentes, propias de lo mundano y lejanas a lo divino. El paradigma neopositivista, en el contexto económico y político actual, centra su ideal en el fruto de lo material. Sin embargo, hubo un tiempo, visto desde una visión contemporánea, posiblemente perversa, en donde todo parecía desarrollarse a la inversa. Las ideas, los conceptos, los saberes y el trabajo intelectual del laboratorio dieron lugar al sustrato de innumerables herejías<sup>4</sup> hoy admiradas. En ese contexto nació la Cristalografía, como una ensoñación en donde pensar lo era todo, y nada.

Así pues, la importancia de Johannes Kepler trasciende a la Astronomía o la Física, su genio fue capaz de fundar la disciplina encargada de la estructura de la materia cristalina. Al escribir, durante una de sus etapas intelectuales más fructíferas, *Strena, seu de nive sexangula*, afirma honestamente que “no es casi nada”. En 1611 dedica dicho texto, como regalo, a su protector y amigo Johannes M. Wacker von Wackhenfels.<sup>5</sup> Nace entonces la llamada “conjetura de Kepler”, cuya demostración matemática se abordó definitivamente en la segunda mitad del siglo XX.<sup>6</sup> Aunque sus ideas astronómicas y su concepción del universo transformaron el pensamiento científico y político, y pusieron durante la Revolución Copernicana en jaque al sistema, Kepler constituye un cruce de caminos de incalculable valor erudito entre ideas pitagóricas, animistas y mecanicistas. Su mente científica reúne desde las perspectivas ulteriores neoplatónicas a las de René Descartes<sup>7</sup> o Pierre Gassend.<sup>8</sup>

---

<sup>4</sup> El término es empleado en este contexto con el significado de Steven Saphin en: Saphin, S. (2010). *Never Pure. Historical studies of Science as if it was produced by people with bodies, situated in time, space, culture and society, and struggling for credibility and authority*, Baltimore, Estados Unidos de América: The John Hopkins University Press. Según el diccionario de la Real Academia Española, herejía es una “sentencia errónea contra los principios ciertos de una ciencia o arte”.

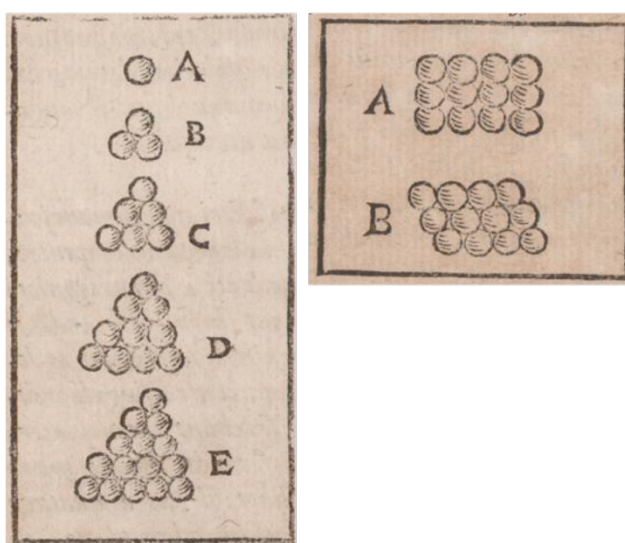
<sup>5</sup> Johannes M. Wacker von Wackhenfels (1550-1619): Diplomático e intelectual en el marco de la Revolución Copernicana en Europa. Apadrinó a su amigo Johannes Kepler mientras formaba parte del Consejo Áulico del Sacro Imperio.

<sup>6</sup> Hales, T. (2005). A Proof of the Kepler Conjecture. *Annals of Mathematics*, 162(3), Second Series, 1065-1185. El hecho tuvo repercusión periodística: Córdoba, A. (4 de enero de 2006). La demostración de la conjetura de Kepler. *El País*. Consultado el 12 de diciembre de 2018 en: [http://elpais.com/diario/2006/01/04/futuro/1136329201\\_850215.html](http://elpais.com/diario/2006/01/04/futuro/1136329201_850215.html).

<sup>7</sup> René Descartes (1596-1650): Representante del racionalismo y, sobre todo, del mecanicismo. Sus teorías sobre el movimiento explicado mediante vórtices fueron claves en la obra de Isaac Newton.

<sup>8</sup> Pierre Gassend (1592-1655): Relevante científico, aprendiz de Nicolás Fabri (1580-1637), cuyas aportaciones fueron muy destacadas en Cristalografía y el análisis de los hábitos cristalinos. Como atomista convencido, creía que las formas externas que mostraban las sales y los minerales serían el resultado de la organización interna de átomos de idéntica morfología.

En su breve análisis sobre los copos de nieve, asoma su fin último de comprender la estructura de la materia. Este interés fue desde el principio un motor destacado que ocupó el pensamiento de Kepler, enmarcado en su estudio del universo. Se trata del caso particular de una cuestión general de gran envergadura: efectivamente, “casi nada”. El análisis profundiza en un diseño eficiente de minúsculas esferas de origen espontáneo. Para el autor, los copos de nieve son el resultado de la condensación de pequeñas gotas que se congelan conservando esta organización a muy pequeña escala (figura 1).



**Figura 0.1.** La propuesta de Johannes Kepler tiene importantes raíces epicúreas, por su concepción del átomo y del espacio vacío interatómico. Las dos figuras propuestas, extraídas de *Strena, seu de Nive Sexangula* (pp. 9 y 10), corresponden a los esquemas que ilustran la explicación del hoy llamado “empaquetado hexagonal compacto”.

Por todo ello, Kepler es un verdadero visionario. Considera que la materia es una consecuencia de una interacción de partículas no visibles al ojo humano (en línea con Epicuro, y anticipando el atomismo de Pierre Gassend), y acopiadas según la simetría hexagonal. Además, busca una explicación a las formas macroscópicas como una consecuencia del apilamiento de unidades microscópicas, lejos de la aleatoriedad o las necesidades externas. En este sentido, se atreve a pensar en causas comunes tanto a lo biológico como a lo inerte.

Tratando esta memoria de Cristalografía, tomar como ideal lejano a Kepler es, en una época en que lo epistémico tiene más que nunca implicaciones políticas, una herejía frente a la ciencia normal.<sup>9</sup> Ello constituye un acto de pensamiento crítico y científico. Pierre Bourdieu señaló que la eficacia simbólica que le confiere legitimidad al paradigma cumple una función semejante a la que la ideología liberal otorga a la noción de opinión pública.<sup>10</sup>

Frente a la dicotomía que plantean los extremos, el neopositivismo cientifista y el subjetivismo relativista, hay resquicio para pensar por un instante en tener siempre presentes los ideales que simbolizaron miles de pensadores y científicos a lo largo de varios siglos, la figura de Kepler, y el nacimiento de la Cristalografía. Esta memoria pretende constituir un humilde ejercicio activo de inspiración en ello, y como homenaje y agradecimiento. Queda, por tanto, con esta introducción, aclaradas las intenciones con las que se aborda el trabajo de formación doctoral y la presentación del mismo.

---

<sup>9</sup> El término se emplea en el sentido en que Thomas Kuhn lo presenta en: Kuhn, T. S. (1970). *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago, Estados Unidos de América: University of Chicago Press. También a partir de Díez, J. A., Moulines, C. U. (2008). *Fundamentos de Filosofía de la Ciencia*, Barcelona, España: Ariel (Editorial Planeta), pp. 327-328.

<sup>10</sup> Bourdieu, P. (1976). Le champ scientifique. *Actes de la Recherche en Sciences Sociales*, 2(2-3), 88-104.



# Parte Primera

**Introducción en que se explican todos los términos, los conceptos y las definiciones sobre las redes de coordinación de tipo *metal-organic framework* (MOF) sus partes y las utilidades.**

“Cuando, en efecto, en cada uno se produce la fusión de la vitalidad errante por  
[todas partes,  
entonces la interioridad se hace presente a los hombres. Pues es esta misma  
quien piensa –la naturaleza trascendente de lo vivo– en los hombres,  
en todos y cada uno de ellos. Pues lo que prevalece es pensamiento.”

Parménides, *Poema*. B16.<sup>11</sup>

Las disciplinas del saber que investigan, estudian y tratan sobre los materiales y sus propiedades constituyen una rama longeva cuyo origen puede prácticamente asociarse al nacimiento de la Ciencia tras el Diluvio Universal.<sup>12</sup> Sin embargo, para entender sus fundamentos actuales es preciso remontarse primero a finales del siglo XVIII, de la mano de uno de los últimos grandes filósofos totales, Antoine-Laurent de Lavoisier. La historiografía científica tradicional le asigna un destacado papel en la convergencia del paradigma mecanicista con el trabajo experimental propuesto por Denis Diderot<sup>13</sup> y,

---

<sup>11</sup> Parménides (2007). *Poema*. Joaquín Llansó (Ed.), Pinto, Madrid: Akal, p. 47.

<sup>12</sup> La expresión debe contextualizarse como referencia al nacimiento de la Ciencia, actividad ligada al poder, en Mesopotamia, Egipto y China en torno al 3.000 a.C. aproximadamente. Esta vinculación presenta similitudes importantes con el desarrollo de la investigación a partir de la segunda mitad del siglo XX y las diversas políticas públicas que emprendieron los Estados en el marco de sus relaciones estratégicas. Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 24, 983-993. En cuando al Diluvio, las particularidades del relieve de la región circundante al Mar Negro hasta las cuencas del Tigris y del Éufrates convierten a esta zona en susceptible de sufrir grandes inundaciones. Desde una perspectiva geológica: (a) Giosan, L. Filip, F. Constatinescu, S. (2009). Was the Black Sea catastrophically flooded in the early Holocene?, *Quaternary Science Reviews*, 28(1-2), 1-6, y (b) Bahr, A., Lamy, F., Arz, H., Kuhlmann, H., Wefer, G. (2005). Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea, *Marine Geology*, 214(4), 309-322. Recientemente, el caso de las inundaciones en Pakistán que arrasaron gran parte del país en verano de 2010 constituye un ejemplo: Les inondations au Pakistan ont fait 12 millions de sinistrés (6 de Agosto de 2010). *Le Monde*. Disponible en: [http://www.lemonde.fr/asie-pacifique/article/2010/08/06/moussons-meurtrieres-en-inde-et-au-pakistan\\_1396427\\_3216.html](http://www.lemonde.fr/asie-pacifique/article/2010/08/06/moussons-meurtrieres-en-inde-et-au-pakistan_1396427_3216.html).

<sup>13</sup> Diderot, D. (2005). *Pensées sur l'interpretation de la nature*. C. Duflo, (Ed.), París, Francia: Éditions Flammarion.

gracias a la ayuda de sus contemporáneos, en la formación del embrión de una futura disciplina química autónoma, hasta entonces más relacionada con lo artesano. Sin embargo, fue durante la Segunda Revolución Industrial, de la que 1870 suele constituir su fecha icónica, cuando se sentaron las bases de un nuevo modelo de consumo, de integración financiera, y capitalista, que daría pie a la aparición de la Química y de la Ciencia de Materiales en sus concepciones más cercanas a las presentes.<sup>14</sup> El marco productivo basado en el materialismo, que posteriormente caracterizará los siglos XX y XXI, interviene decididamente en el impulso y la envergadura de estas dos disciplinas. La Química se desarrolla bajo el paraguas de bancos y empresarios (como John Davison Rockefeller<sup>15</sup>), únicos actores sociales capaces de financiar los altos costes a cambio de los futuros beneficios. Un innovador plano económico (el año 1852, en el que los primeros campos petrolíferos aparecen en Ohio) converge con una nueva perspectiva intelectual: en 1860 se celebra el famoso Congreso de Karlsruhe, el cual marca un punto y seguido sobresaliente y definitivo para estas ramas contemporáneas del saber.<sup>16</sup> Más allá de la petroquímica, estos hitos abarcan a toda la disciplina, que a partir de entonces supera el fisicismo dominante y prácticamente inalterado desde Newton. Desde entonces, las principales empresas del mundo han sido protagonistas en el campo de la Química (o en disciplinas próximas como la industria farmacéutica, la cosmética, la alimentaria o la armamentística),<sup>17</sup> y su responsabilidad es clave en la mejora de multitud de aspectos (sobre todo

---

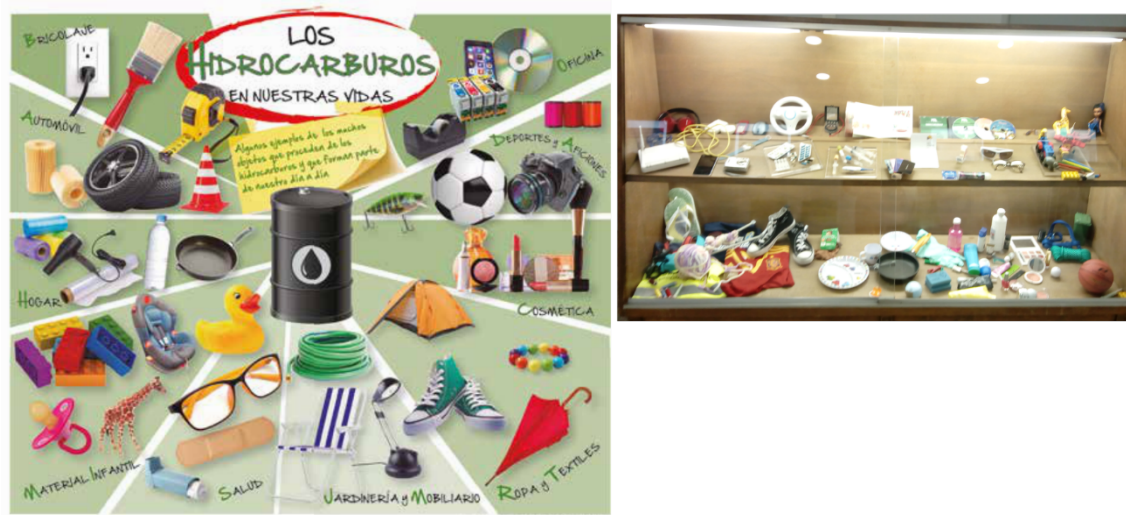
<sup>14</sup> Sobre el nacimiento de la Química y la Ciencia de Materiales, entre las muy diversas opciones de fuentes posibles, se señalan (a) Knight, D. y Kragh, H. (1998). *The making of the Chemist. The Social History of Chemistry in Europe, 1789-1914*. Cambridge: Cambridge University Press. (b) Jo Nye, M. (1996). *Before Big Science. The pursuit of Modern Chemistry and Physics, 1800-1940*. Cambridge (Massachusetts), Estados Unidos de América: Harvard University Press. El interesante caso de la patente de William Perkin y su descubrimiento de la malveína, en el marco primero de su actividad empresarial y, posteriormente, de su carrera como investigador, se puede consultar en (c) Garfield, S. (2001). *Malva: Historia del color que cambió el mundo*. (Juan Pedro Campos, Trad.). Barcelona, España: Ediciones Península.

<sup>15</sup> John Davison Rockefeller (1839-1937): Como empresario de la industria química se convertirá en el primer millonario de la Contemporaneidad. Diseñó un imperio bajo el paraguas del cual nacieron Standard Oil, Exxon, Mobil, Chevron o Esso. Su vertiente filantrópica permitió la creación en Madrid del Instituto Nacional de Química Física, precisamente conocido como “Edificio Rockefeller”. The Rockefeller Foundation (2019). *Our History – The Rockefeller Foundation*. Disponible en: <http://www.rockefellerfoundation.org/about-us/our-history/>.

<sup>16</sup> American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. *Development of the Pennsylvania Oil Industry*. Disponible en: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/pennsylvaniaoilindustry.html>. En España, frente a la ausencia de campos petrolíferos, su desarrollo ha estado relacionado estrechamente con la industria para el tratamiento de materia prima importada, Puig Raposo, N. (2003). *Bayer, Cepsa, Repsol, Puig, Schering y La Seda. Constructores de la Química española*. Barcelona, España: LID Editorial.

<sup>17</sup> Tullo, A. H. (2018). C&EN's Global Top 50 chemical companies, *Chemical & Engineering News* (American Chemical Society), 96(31), 36-41.

materiales) de la calidad de vida, pero también, partícipes del deterioro de otros ámbitos de la misma.<sup>18</sup> Sin duda, aspectos destacados de la Química y la Ciencia de Materiales no se entenderían hoy en día sin el Capitalismo (figura 1.1).



**Figura 1.1.** A la izquierda, cartel de la exposición *Los Hidrocarburos en nuestra vida diaria*, organizada por el Instituto Geológico y Minero de España, el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Asociación Española de Compañías de Investigación, Exploración y Producción de Hidrocarburos y Almacenamiento Subterráneo (ACIEP), en colaboración con diversas universidades españolas. A la derecha, fotografía de una vitrina de la exposición durante su estancia en la Universidad Complutense de Madrid. El descubrimiento de los hidrocarburos fue desde el principio un pilar básico y fundamental de la investigación y la industria químicas, geológicas y tecnológicas. La cosmética, la alimentación, la industria literaria, la producción de energía y electricidad, así como de la sistematización de la química orgánica y de los compuestos del carbono, ya con fuerza a partir de la década de 1860, son solamente algunos ejemplos destacados y tratados en la exposición.<sup>19</sup>

<sup>18</sup> Por ejemplo, (a) Bad Chemistry: the poison in the plastic that surrounds us (31 de Marzo de 2010). *The Independent*. Disponible en: <http://www.independent.co.uk/life-style/health-and-families/features/bad-chemistry-the-poison-in-the-plastic-that-surrounds-us-1931462.html>, (b) Sanderson, K. (2011). Chemistry: It's not easy being green, *Nature* 469, 18-20. (c) Analitis, A., De' Donato, F., Scortichini, M., Lanki, T., Basagana, X., Ballester, F., Astrom, C., Paldy, A., Pascal, M., Gasparrini, A., Michelozzi, P., Katsouyanni, K. (2018). Synergistic Effects of Ambient Temperature and Air Pollution on Health in Europe: Results from the PHASE Project. *International Journal of Environment Research and Public Health*, 15, 1856-1866.

<sup>19</sup> *Los hidrocarburos en nuestra vida diaria*: Disponible en red: <http://www.igme.es/SalaPrensa/NotasPrensa/2019/03/Un%20recorrido%20por%20sus%20usos%20m%C3%A1s%20habituales.pdf>.

Ya entrado el siglo XX, la Química fue la primera ciencia objetivo de las políticas públicas a gran escala.<sup>20</sup> Fritz Haber lideró en el Instituto Kaiser Wilhelm de Berlín, en Alemania, el diseño del “gas mostaza” que llevó a la primera contratación masiva de científicos en Europa durante la Primera Guerra Mundial, por la cual más de 5.500 químicos afrontaron el diseño de gases y productos enfocados a la guerra química.<sup>21</sup> Desde entonces, especialmente a finales de la década de 1930, los Estados empezaron a interesarse por el saber como un elemento estratégico y fundamental. El informe *Science, The Endless Frontier*<sup>22</sup> de 1945 inauguró mundialmente la política científica como se entiende en nuestros días. Ante la imposibilidad de restringir en muchos casos la libertad de la que gozaban las universidades como centros de investigación y conservación del conocimiento, crearon otros específicos, optando por modelos militares (caso habitual de Estados Unidos o de la Unión Soviética) o híbridos y civiles (como en Francia y España, mediante el *Centre National de Recherches Scientifiques*, CNRS, o el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC).<sup>23</sup> De esta forma, hasta la caída del Bloque Soviético, muchas disciplinas científicas fueron las encargadas de liderar un nuevo tipo de hostilidades intelectuales, conocido por todos, constituyendo un pilar fundamental de la denominada apropiadamente como Guerra Fría (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Perspectiva aérea del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en 1943. Fotografía: <https://www.csic.es/es/el-csic/sobre-el-csic/historia>.

<sup>20</sup> (a) Krige, J., Pestre, D. (Ed.) (2013). *Science in the Twentieth Century*. Londres (Reino Unido) y Nueva York (Estados Unidos de América): Routledge. (b) Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 24, 983-1009.

<sup>21</sup> (a) Friedrich, B., Hoffmann, D., Renn, J., Schmaltz, F., Wolf, M. (Ed.) (2017). *One hundred years of chemical warfare: research, deployment, consequences*. Cham, Suiza: Springer International Publishing. (b) Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 24, 984-985.

<sup>22</sup> Disponible en red: <https://www.nsf.gov/od/lpa/nsf50/vbush1945.htm>.

<sup>23</sup> (a) Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 24, 985-987. (b) Gómez, A., Canales, A. F., Balmer, B. (2016). *Science Policies and Twentieth-Century Dictatorships: Spain, Italy and Argentina*. Londres, Reino Unido: Routledge.

En consecuencia, hoy en día el papel de la Ciencia de Materiales es investigar la obtención y las propiedades de los compuestos y los materiales en el marco de un planteamiento intelectual basado en analizar y comprender sus dinámicas: funcionamiento y aplicaciones.<sup>24</sup> Miles de personas en instituciones públicas y privadas de todo el mundo luchan contrarreloj por la obtención de resultados que mejoren los materiales actuales, y tratan de conseguir las mayores innovaciones esperando que resulten de utilidad en los campos del transporte, de las tecnologías de la comunicación y del aislamiento, de la farmacia, o del petróleo y sus refinados, entre otros.

En el desarrollo de esta carrera científica, los materiales resultantes de la combinación entre metales y compuestos orgánicos, algunos de los cuales son objeto de estudio de esta memoria, tienen especial protagonismo.<sup>25</sup> En líneas generales, el enfoque de sus aplicaciones se encamina hacia la farmacología,<sup>26</sup> el almacenamiento de gases<sup>27</sup> y el mundo de la catálisis heterogénea.<sup>28</sup> Sin embargo, es todavía una asignatura pendiente el potenciar métodos de síntesis sustentables, que disminuyan la huella medioambiental y permitan su comercialización industrial en condiciones de menor impacto.<sup>29</sup>

## 1.1 Compuestos de coordinación de tipo *MOF*

Los compuestos de coordinación de tipo *MOF* (*Metal-Organic Framework*) instituyen un amplio campo de estudio.<sup>30</sup> Desarrollados principalmente a partir

---

<sup>24</sup> Fahlman B.D. (2018). What Is “Materials Chemistry”? En: Fahlman, B. D. (Ed.). *Materials Chemistry* (pp. 1-21). Dordrecht, Países Bajos: Springer.

<sup>25</sup> Desde una perspectiva general, aunque publicado hace algunos años, algunas reflexiones sobre la importancia de los materiales metal-orgánicos pueden consultarse en Champness, N. R. (2011). The future of metal-organic frameworks, *Dalton Transactions*, 40, 10311-10315.

<sup>26</sup> Abánades Lázaro, I., Forgan, R. S. (2018). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine, *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 230-259.

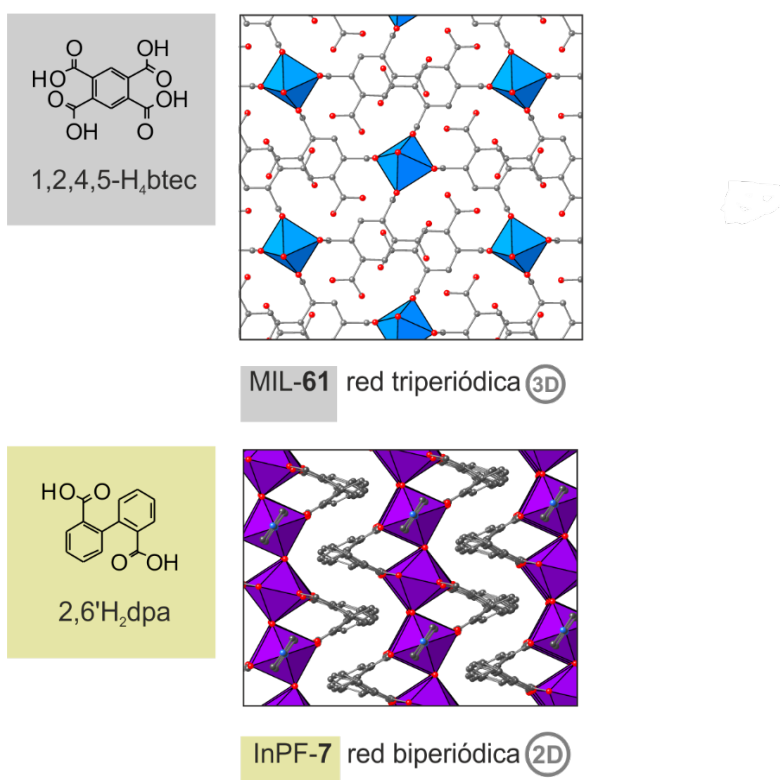
<sup>27</sup> (a) Li, H., Wang, K., Sun, Y., Lollar, C. T., Li, J., Zhou, H.-C. (2018). Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks, *Materials Today*, 21(2), 108-121. (b) Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D.-W. (2012). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chemical Reviews*, 112(2), 782-835.

<sup>28</sup> Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., Alvaro, M., Garcia, H. (2018). Metal organic frameworks as catalysts in solvent-free or ionic liquid assisted conditions, *Green Chemistry*, 20, 86-107.

<sup>29</sup> Un enfoque sobre la síntesis sustentable de materiales híbridos metal-orgánicos puede consultarse en Julien, P. A., Mottillo, C., Frišić, T. (2017). Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry*, 19, 2729-2747.

<sup>30</sup> (a) Maurin, G., Serre, C., Cooper, A., Férey, G. (2017). The new age of MOFs and of their porous-related solids, *Chemical Society Reviews*, 46, 3104-3107. (b) Zhou, H.-C., Long, J. R.,

de la última década del siglo XX, esta familia consolidada de materiales artificiales está constituida por compuestos formados mediante la combinación de cationes metálicos, que actúan como centros de coordinación dispuestos de forma periódica en el espacio, y enlazados entre ellos por aniones de naturaleza orgánica (cuyos principales elementos son el carbono, el ázoe,<sup>31</sup> el oxígeno y el hidrógeno), resultando en estructuras cristalinas.<sup>32</sup> Por lo tanto, las mismas muestran necesariamente periodicidad, y pueden formar materiales unidimensionales (cadenas que crecen en una dirección), bidimensionales (por ejemplo, láminas) o tridimensionales (fig. 1.3).



**Figura 1.3.** En esta figura se muestran dos ejemplos: el primero, triperiódico; el segundo, biperiódico observándose en la representación de este la disposición de las láminas según la vista a lo largo del eje  $c$ ,  $[0\ 0\ 1]$ . Los términos y conceptos para comprender estas estructuras se desgranarán a continuación.

Yaghi, O. M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673-674.

<sup>31</sup> “Ázoe” y “nitrógeno” son términos sinónimos, ambos aceptados por la Real Academia Española. Az fue su símbolo químico hasta la sustitución por N. En España ha caído paulatinamente en desuso. En este trabajo, se emplean ambos términos indistintamente.

<sup>32</sup> La *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define MOF de la siguiente forma: “Metal-Organic Framework, abbreviated to MOF, is a Coordination Polymer (or alternatively Coordination Network) with an open framework containing potential voids.” Sin embargo, esta definición no es considerada en este punto debido a su falta de concreción y rigor científicos. Carece de elementos sistemáticos incorporados en la definición. Esta cuestión se analizará en detalle en la parte séptima de la memoria.

Hay que remontarse al siglo XIX para encontrar los primeros estudios en donde el interés se centrara en la unión de la incipiente Química orgánica con el mundo de los metales. En este sentido destacan los primeros trabajos sobre los compuestos organometálicos del británico Edward Frankland (1825-1899).<sup>33</sup> Sus investigaciones sobre las combinaciones de metales con moléculas orgánicas fueron el embrión teórico-práctico de lo que en 1852 denominó “atomicidad”, y que posteriormente adquiriría el nombre de “valencia” (figura 1.4).<sup>34</sup> En cambio, como curiosidad, en el año 2016 fue anunciada una nueva caracterización propuesta de los minerales orgánicos zhemchuzhnikovita y stepanovita,<sup>35</sup> de la clase 10.AB según la clasificación de Strunz.<sup>36</sup> Estos habían sido publicados previamente como materiales porosos sintéticos de tipo oxalato similares a los *MOF* (figura 1.5).<sup>37</sup> A partir de entonces, la combinación de compuestos orgánicos y unidades inorgánicas para crear estructuras tridimensionales no se reduce exclusivamente al ámbito del laboratorio.

---

<sup>33</sup> (a) Edward Frankland, E., Brodie, B. C. (1852) XIX. On a new series of organic bodies containing metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142, 417-444. (b) Seyferth, D. (2001). Zinc Alkyls, Edward Frankland, and the Beginnings of Main-Group Organometallic Chemistry, *Organometallics*, 20(14), 2940–2955.

<sup>34</sup> Mackle, H. (1954). The evolution of valence theory and bond symbolism. *Journal of Chemical Education*, 31(12), 618. También en Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe, pp. 885-887.

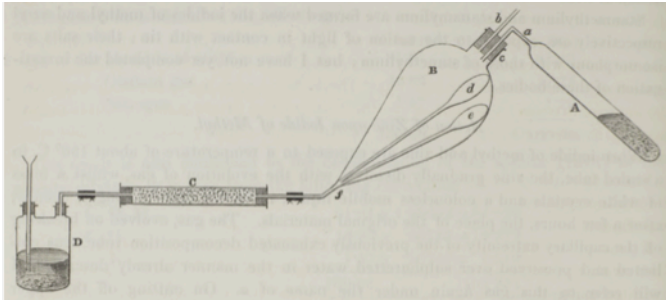
<sup>35</sup> Huskić, I., Pekov, I. V., Krivovichev, S. V., Frišić, T. (2016). Minerals with metal-organic framework structures, *Science Advances*, 2, 8, e1600621.

<sup>36</sup> Strunz, H., Nickel, E. (2001). *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System* (9ª edición), Stuttgart, Alemania: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

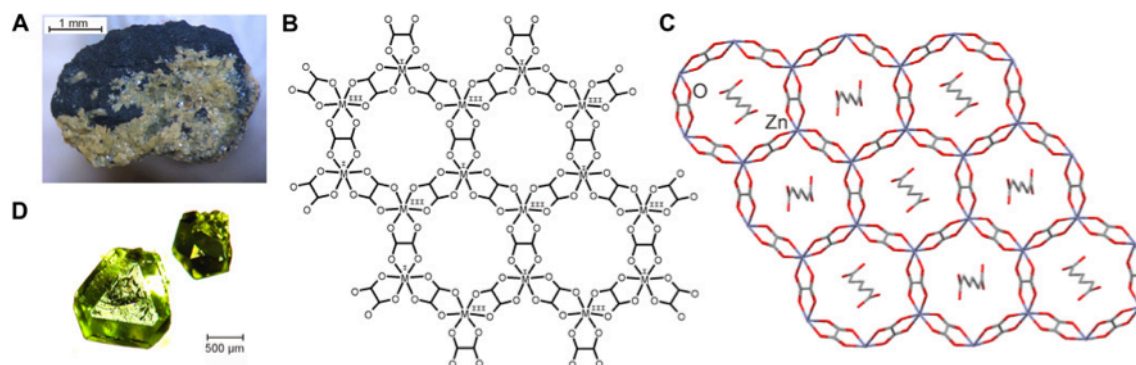
<sup>37</sup> La naturaleza orgánica del ácido oxálico y los oxalatos es protagonista de encendidos debates. En estas líneas introductorias se emplea la terminología habitual en la literatura. Descurtins, S., Schmalte, H. W., Schneuwly, P., Ensling, J., Guetlich, P. A. (1994). A concept for the synthesis of 3-dimensional homo- and bimetallic oxalate-bridged networks  $[M_2(ox)_3]_n$ . Structural, Moessbauer, and magnetic studies in the field of molecular-based magnets, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 9521–9528.



Zinc Compounds.	
$(C_2H_5)_2Zn$	Methide of zinc.
$(C_4H_9)_2Zn$	Ethide of zinc.
$(C_{10}H_{11})_2Zn$	Amylide of zinc.
Tin Compounds.	
$(C_2H_5)_2Sn$	Methide of tin.
$(C_2H_5)_2SnI$	Methiodide of tin.
$(C_4H_9)_2Sn$	Ethide of tin.
$(C_4H_9)_2SnO$	Ethoxide of tin.
$(C_4H_9)_2SnCl$	Ethochloride of tin.
$(C_4H_9)_2SnOSO_3$	Sulphate of ethoxide of tin.
$(C_{10}H_{11})_2Sn$	Amylide of tin.
$(C_{10}H_{11})_2SnO$	Amyloxide of tin.



**Figura 1.4.** A la izquierda, parte de la recopilación de los compuestos obtenidos por Edward Frankland, referidos al zinc y al estaño. A la derecha, esquema del trabajo experimental. Para sus cálculos, Frankland empleó la eudiometría, ejemplo de técnica que requiere de cálculos, observaciones detalladas, y un conocimiento y una preparación pormenorizados de cada experimento, del proceso y de la obtención de sus resultados.



**Figura 1.5.** (a) Ejemplar de stepanovita obtenida en Sakha-Yakutia (Siberia, Federación Rusa). (b) Diagrama básico de la estructura aniónica del mineral, en donde los cationes metálicos se encuentran unidos por aniones orgánicos puente de tipo oxalato. (c) Diagrama de un material tipo MOF análogo al mineral.<sup>38</sup> (d) Cristales de stepanovita sintéticos. Las ilustraciones aquí mostradas en esta figura no han sido elaboradas por el autor de este trabajo, sino tomadas de su publicación, con permiso para su distribución y reproducción siempre citando la fuente original.<sup>39</sup>

<sup>38</sup> Sadakiyo, M., Yamada, T., Honda, K., Matsui, H., Kitagawa, H. (2014) Control of crystalline proton-conducting pathways by water-induced transformations of hydrogen-bonding networks in a metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 7701-7707.

<sup>39</sup> Huskić, I., Pekov, I. V., Krivovichev, S. V., Friščić, T. (2016). Minerals with metal-organic framework structures, *Science Advances*, 2, 8, e1600621.



La creación de nuevas técnicas y tecnologías permitió el nacimiento de nuevos materiales metal-orgánicos a partir de la década de 1960, embrión de las actuales tendencias de estudio.<sup>40</sup> Finalmente, en 1995 investigadores de la *Arizona State University* propusieron formalmente la denominación de *Metal-Organic Framework*,<sup>41</sup> cuya abreviatura “MOF” ha adquirido popularidad desde entonces.<sup>42</sup> Tras más de dos décadas y media, han protagonizado multitud de publicaciones en las que se detallan resultados fruto de la medición de sus propiedades: luminiscencia,<sup>43</sup> actividad catalítica,<sup>44</sup> magnetismo,<sup>45</sup> adsorción de gases y líquidos,<sup>46</sup> y aplicaciones farmacológicas<sup>47</sup> o en óptica no lineal, entre otras (figura 1.6).<sup>48</sup>

---

<sup>40</sup> Ejemplo de ello son (a) Kinoshita, Y., Matsubara, I., Higuchi, T., Saito, Y. (1959). The crystal structure of bis (adiponitrilo) copper (I) nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32(11), 1221-1226, o (b) Jarvis, J. A. J. (1962). Crystal structure of a complex of cupric chloride and 1, 2, 4-triazole. *Acta Crystallographica*, 15, 964–966.

<sup>41</sup> Yaghi, O. M., Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401-10402.

<sup>42</sup> Rowsell, J. L., Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 73(1-2), 3-14.

<sup>43</sup> Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B. (2011). Luminescent functional metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 1126-1162.

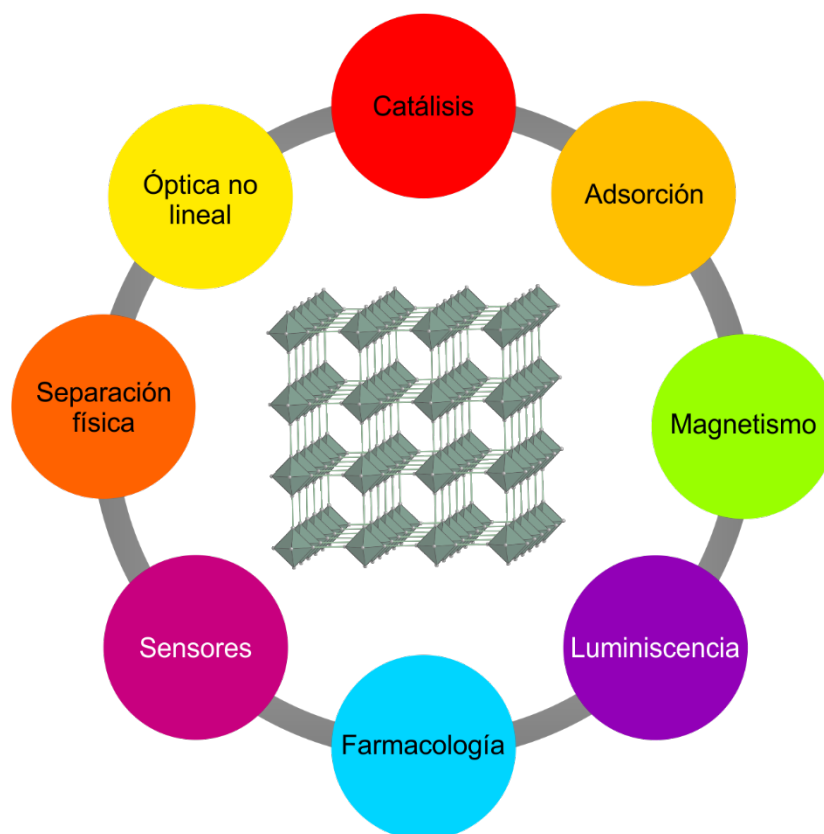
<sup>44</sup> Corma, A., García, H., Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4606-4655.

<sup>45</sup> Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1353-1379.

<sup>46</sup> Burch, N. C., Jasuja, H., Walton, K. S. (2014). Water stability and adsorption in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 114(20), 10575-10612.

<sup>47</sup> Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R., Serre, C. (2011). Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112(2), 1232-1268.

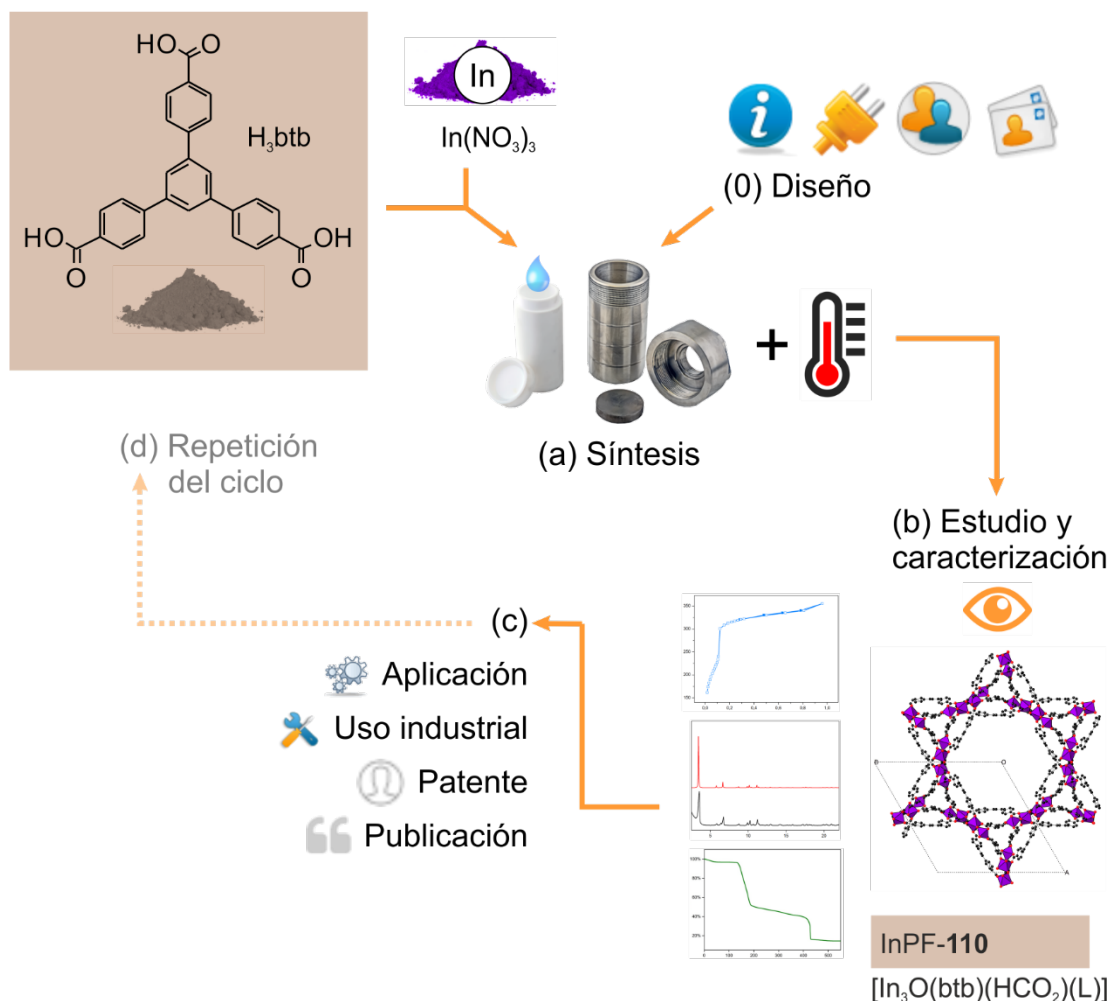
<sup>48</sup> Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.



**Figura 1.6.** Esquemización visual de algunas de los principales campos de uso e investigación de los materiales tipo *MOF*. En este trabajo se realizará una aproximación más detallada al ámbito de la catálisis, no sin mencionar algunos ejemplos representativos del resto de áreas.

La combinación de metales y compuestos orgánicos puente da pie a una infinidad de opciones sobre las que se sustenta la versatilidad topológica de este tipo de materiales.<sup>49</sup> El enfoque adecuado de las propiedades deseadas determinará las decisiones a tomar en el proceso de diseño y estudio posterior. En este sentido, una serie de aspectos adquieren destacada importancia: la elección del compuesto orgánico puente, el metal y la fuente metálica, las condiciones de síntesis, y la caracterización y el tratamiento ulterior (constituyendo un ciclo descrito visualmente en la figura 1.7).

<sup>49</sup> O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2011). Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical reviews*, 112(2), 675-702.



**Figura 1.7.** Esta figura recopila, en líneas generales, el ciclo de trabajo en la síntesis y empleo de materiales tipo MOF. La elección de los compuestos de partida adecuados, de sus proporciones, de las condiciones de síntesis, y de sus parámetros asociados, puede proporcionar una estructura de interés, mostrando dichos pasos en la ilustración con los códigos (0) y (a). Esta será objeto de estudio y caracterización (b), a fin de conocer sus propiedades y su comportamiento físico y químico. Con estos datos, el material es tratado con el fin de ser útil en aplicaciones científicas o industriales y/o protagonizar publicaciones o patentes según el interés que el mismo material pueda suscitar entre científicos y centros de investigación. Todo ello se engloba en el paso (c). Este ciclo es a su vez el inicio de uno nuevo y sucesivo, ya que los conocimientos y las destrezas adquiridas sobre el material pueden resultar decisivos para profundizar en una familia o variedades del mismo. De forma más sutil, se muestra mediante el empleo del código (d). En la figura se ha recurrido al material **InPF-110**, protagonista de la parte cuarta de esta memoria, a modo de ejemplo. Su caso será desarrollado con un elevado nivel de detalle en las páginas sucesivas y, en especial, en aquellas dedicadas expresamente a su diseño, su síntesis, su caracterización y sus propiedades.

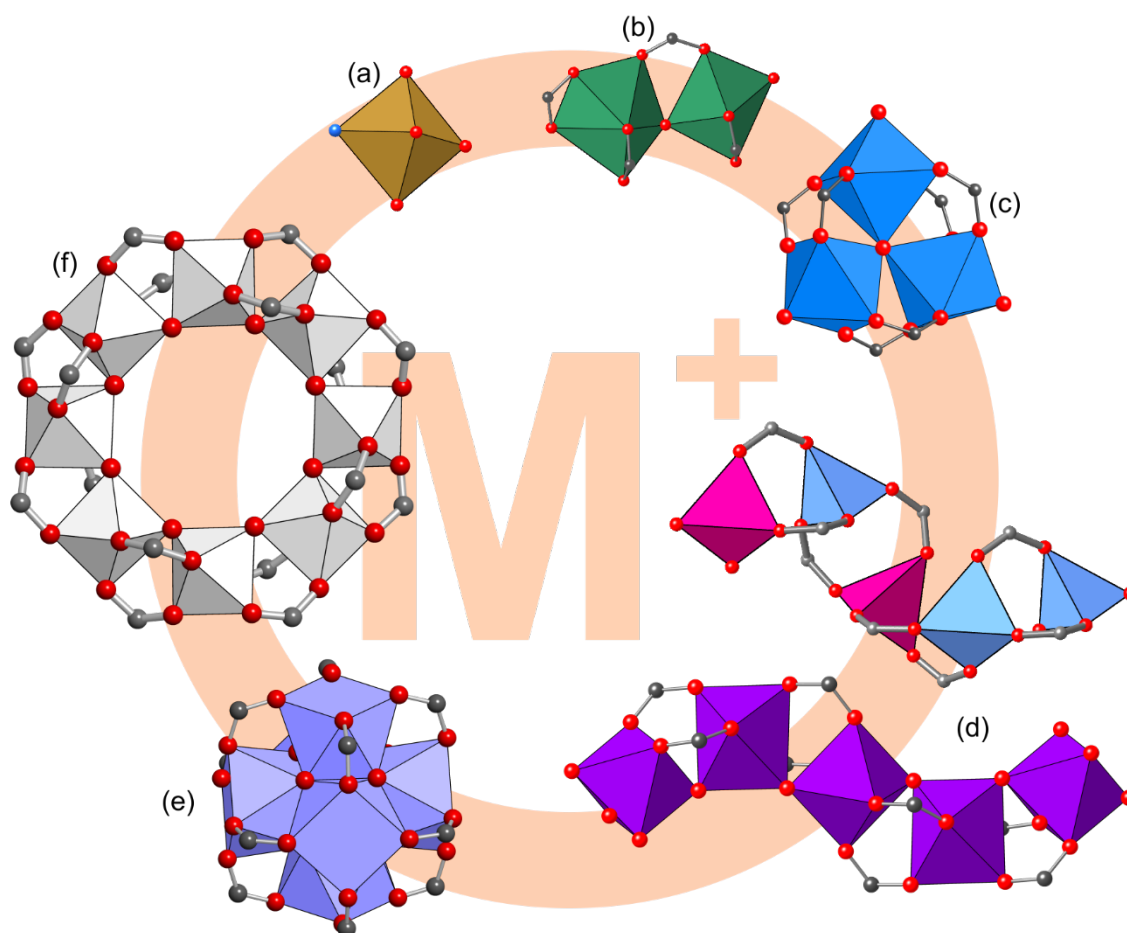
A raíz de la enumeración realizada, se introducirá en primer lugar las unidades secundarias de construcción (de ahora en adelante USC). Es necesario en este punto precisar el léxico fundamental. La terminología inglesa, dominante debido a su control de las corrientes oficiales de la ciencia, denomina a las unidades secundarias de construcción como *secondary building units* o *SBU*.<sup>50</sup> En primer lugar, en el caso de los metales, la USC corresponde al centro o clúster metálico y al conjunto de átomos del entorno de coordinación. Estas unidades pueden ser ora monoméricas –μόνος, uno, solo; μέρης, partes; compuesto de una parte–, cuando una molécula orgánica une cada centro metálico, ora diméricas o triméricas, si existiese un igual número de átomos metálicos al indicado en el prefijo. Sin embargo, también constan casos en los que los centros metálicos se constituyen en cadenas y presentan una periodicidad infinita en una de las direcciones del espacio, o láminas cuando esta periodicidad se da de forma bidimensional.<sup>51</sup> Recientes estudios han profundizado en la descripción y el examen sistemático de las USC metálicas con el fin de analizar las propiedades que aportan a la estructura final del material *MOF* (algunos ejemplos de USC se han representado en la figura 1.8, sin tratarse de una recopilación exhaustiva, pues la variabilidad existente es muy amplia).<sup>52</sup>

---

<sup>50</sup> (a) Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal– organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 319-330. (b) Zheng, S. T., Wu, T., Chou, C., Fuhr, A., Feng, P., Bu, X. (2012). Development of composite inorganic building blocks for MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4517-4520.

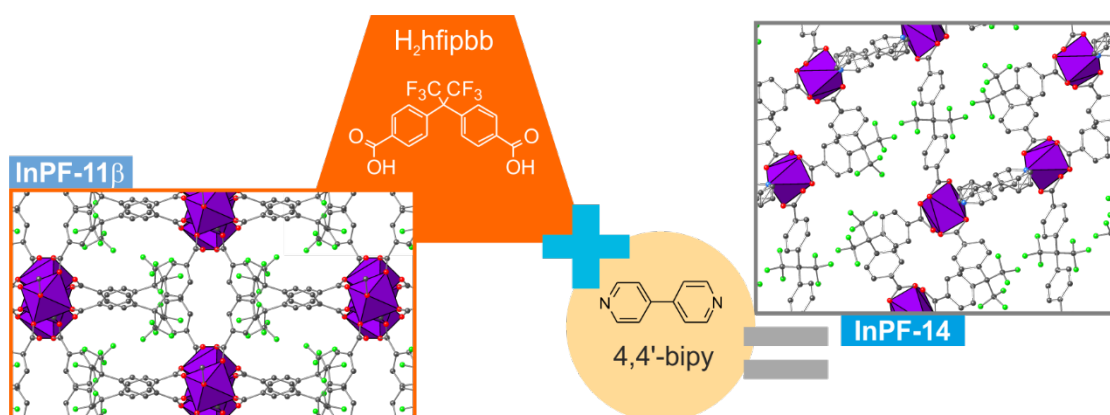
<sup>51</sup> Schoedel, A., Li, M., Li, D., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2016). Structures of metal–organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical reviews*, 116(19), 12466-12535.

<sup>52</sup> Kalmutzki, M. J., Hanikel, N., Yaghi, O. M. (2018). Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science advances*, 4(10), eaat9180.



**Figura 1.8.** Ejemplos de diferentes USC comunes y habituales. El código de colores no quiere en este caso representar ningún elemento metálico específico sino trasladar la idea de las múltiples opciones y combinaciones posibles. Más adelante se clarificará el mismo a fin de poder leer homogéneamente el resto de figuras del trabajo. (a) USC monomérica, con un único centro metálico; (b) USC dimérica, con dos centros metálicos  $[(M^{3+})OH(CO_2)_5(H_2O)]$ ; (c) USC trimérica, compuesta de tres centros metálicos  $[(M^{3+})_3O_3(CO_2)_6(H_2O)]$ ; (d) USC tipo cadena, idealmente con infinitos centros metálicos, arriba  $[M^{2+}(CO_2)_2]_\infty$ , y abajo  $[M^{3+}(O)(CO_2)]_\infty$ ; (e) USC de seis centros metálicos,  $[(M^{4+})_6O_8(CO_2)_8]$ ; (f) USC tipo anillo, con ocho centros metálicos  $[(M^{3+})_8(OH)_8(CO_2)_{16}]$ .

La segunda unidad clave la constituyen los compuestos orgánicos puente. No solo es posible el uso de un único anión orgánico, sino que la combinación de varios (normalmente un ácido carboxílico desprotonado y otro anión o molécula orgánica auxiliar nitrogenada) permite el desarrollo de una mayor diversidad de diseños (un ejemplo de ello se representa en la figura 1.9, donde la adición de una segunda molécula orgánica permite la cristalización de un material diferente).

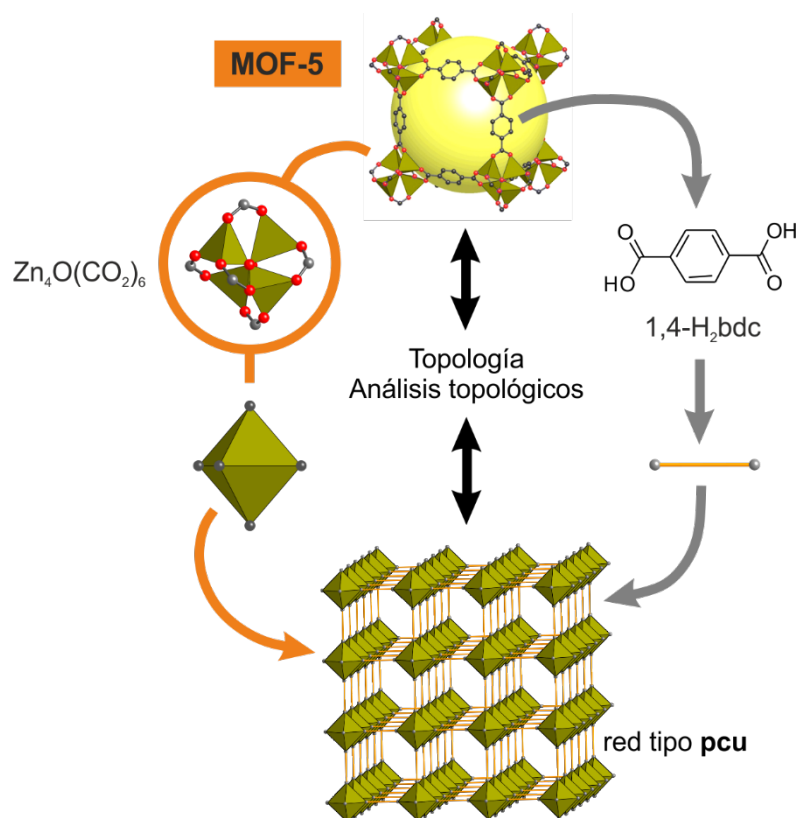


**Figura 1.9.** A modo de ilustración sobre este aspecto, se presenta el caso de los materiales **InPF-11β** e **InPF-14**, analizados con posterioridad en el marco de la parte séptima de la presente memoria. El uso de H<sub>2</sub>hfipbb (4-4'-hexafluoroisopropilideno), en unas determinadas condiciones de síntesis, permite obtener el primero, mientras de la adición de 4,4'-bipiridina) repercute en la cristalización de una estructura diferente.<sup>53</sup>

El análisis de las estructuras resultantes se enmarca en el llamado estudio topológico. Mediante este proceso las estructuras de los materiales tipo *MOF* se simplifican matemáticamente en sus correspondientes redes, las cuales se describen únicamente mediante nodos y sus conexiones.<sup>54</sup> El examen a través de las simplificaciones no solo promueve una mejor comprensión, sino también el establecimiento de interrelaciones con otros materiales de la misma familia, la observación y el mejor entendimiento de sus similitudes y diferencias. Sin lugar a dudas, ello posibilita su ulterior clasificación (en la figura 1.10 se esquematiza tal proceso, empleando a modo de ejemplo el popular material **MOF-5**).

<sup>53</sup> Las referencias de estos materiales, en cualquier caso también mencionadas posteriormente, son: (a) para el caso del *MOF* InPF-11β: Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2007). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76; (b) para el caso del *MOF* InPF-14: Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure–catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cyanosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065. Los materiales se describen en la parte tercera como precursores de este trabajo, y en la parte séptima como parte del conjunto de materiales tipo *MOF* de indio.

<sup>54</sup> Li, M., Li, D., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). Topological analysis of metal–organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. *Chemical reviews*, 114(2), 1343-1370.



**Figura 1.10.** El análisis topológico del **MOF-5**<sup>55</sup> (material icónico de entre los de tipo *MOF* y del cual se hablará en párrafos sucesivos) muestra que su estructura tridimensional responde a una red matemática de tipo **pcu**, en la que los aniones orgánicos puente enlazan USC octaédricas. Esta disposición permite simplificar su comprensión, ya que la red cúbica tridimensional será común a otros materiales con iguales o diferentes características o centro metálico.

Precisamente, todo lo descrito se enmarca en la llamada Química Reticular,<sup>56</sup> la cual se ha desarrollado exponencialmente de la mano de las estructuras tipo *MOF*. El diseño de las mismas mediante la adición inicial de sus componentes y el estudio de sus propiedades caracterizan a esta disciplina. De esta forma se establecen nuevas relaciones. Su análisis topológico permite afrontar la síntesis de nuevos materiales con diferentes metales, USC y moléculas u aniones puente, cuya estructuración química y espacial sean iguales o similares.

<sup>55</sup> Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276.

<sup>56</sup> Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705.

## *Moléculas y aniones orgánicos puente*

La elección de la molécula u anión orgánico puente para la construcción del armazón metal-orgánico es primordial. Está determinada por la búsqueda de unas características espaciales y geométricas determinadas (como es la porosidad), y por las propiedades necesarias en la aplicación final. Los ácidos carboxílicos son, a día de hoy, los más extendidos.<sup>57</sup> Sin embargo, también es común ora el uso de compuestos nitrogenados (continentes de enlaces carbono-nitrógeno, tales como las aminas o los imidazoles), ora otros que contienen grupos de tipo sulfonato o fosfonato.<sup>58</sup>

Según la estructura de la molécula u anión orgánico puente, esta puede ser rígida o flexible. El uso de las primeras ha derivado en estructuras porosas y la creación de armazones igualmente rígidos.<sup>59</sup> Amplias subclases de materiales tipo *MOF* contruidos mediante estas moléculas conectoras han sido estudiadas adquiriendo notable fama. Tales son los casos de los materiales **MOF-5**<sup>60</sup> y **UiO-66**.<sup>61</sup> Ejemplos destacados por su popularidad son el ácido 1,3,5-benzenodicarboxílico ( $H_3btc$ ) o el ácido tereftálico ( $H_2bdc$ ), entre otros. En cambio, las flexibles son menos frecuentes, pero su variabilidad estructural les permite adaptarse al centro metálico con facilidad, al tener mayores opciones

---

<sup>57</sup> (a) Lu, W., Wei, Z., Gu, Z. Y., Liu, T. F., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H.C. (2014). Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5561-5593, (b) Paz, F. A. A., Klinowski, J., Vilela, S. M., Tome, J. P., Cavaleiro, J. A., Rocha, J. (2012). Ligand design for functional metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(3), 1088-1110. Sobre reemplazamientos de conectores orgánicos, por ejemplo, Burnett, B. J., Barron, P. M., Hu, C., Choe, W. (2011). Stepwise synthesis of metal-organic frameworks: replacement of structural organic linkers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(26), 9984-9987.

<sup>58</sup> Shimizu, G. K., Vaidhyanathan, R., Taylor, J. M. (2009). Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1430-1449. Sobre el empleo de fosfonatos frente a ácidos carboxílicos: Gagnon, K. J., Perry, H. P., Clearfield, A. (2011). Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs. *Chemical Reviews*, 112(2), 1034-1054.

<sup>59</sup> Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424-428.

<sup>60</sup> Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276. El número de publicaciones relacionadas con este material alcanza varios miles.

<sup>61</sup> La popularidad del material UiO-66 le ha convertido en protagonista de multitud de estudios. Originalmente fue publicado por Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.



geométricas.<sup>62</sup> Recientemente, se han desarrollado múltiples trabajos con estos compuestos, mediante el uso del indio como centro metálico, tales son los casos del 4-4'-hexafluoroisopropilideno (H<sub>2</sub>hfipbb)<sup>63</sup> y el ácido diphenilmetano-4,4-dicarboxílico o H<sub>2</sub>dpmda.<sup>64</sup> Otros ejemplos entre muchos, sin lugar a dudas curiosos, son los trabajos en los que se ha empleado los aniones orgánicos puente como el 4,4'-(1,4-(trans-2-buteno)diil)bis(1,2,4-triazol) o H<sub>2</sub>tddbt,<sup>65</sup> o los cor-MOFs.<sup>66</sup>

En este trabajo, el 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno, también abreviado comúnmente como H<sub>3</sub>btb, es el primer anión orgánico puente utilizado. Está registrado en la base de datos *SciFinder* de la Sociedad Química Americana (*American Chemical Society*) con el código 50446-44-1. Su peso molecular es de 438,43 uma. El punto de fusión, situado en torno a los 325 °C, impide su uso habitual como líquido en el rango común de las síntesis hidrotermales de este trabajo. Es considerado como un conector rígido, ya que su flexibilidad es escasa, y tiende a apilarse en láminas por la acción de enlaces perpendiculares de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos.<sup>67</sup> En la figura 1.11 se representa a modo de diagrama químico, la estructura del H<sub>3</sub>btb.

<sup>62</sup> Lin, Z. J., Lü, J., Hong, M., Cao, R. (2014). Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5867-5895. El uso de conectores rígidos o flexibles no debe confundirse con la flexibilidad de la estructura. Sobre materiales tipo MOF flexibles, Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkovska, I., Kaskel, S., Fischer, R. A. (2014). Flexible metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6062-6096.

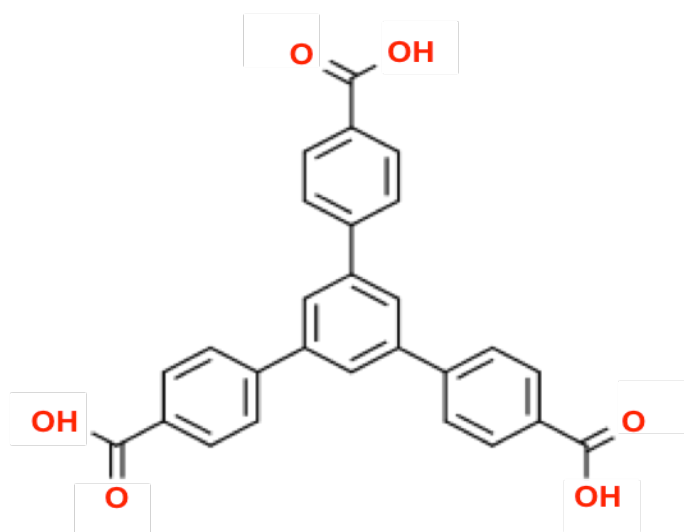
<sup>63</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure-catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cyanosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065.

<sup>64</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2013). Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction. *CrystEngComm*, 15(45), 9562-9571.

<sup>65</sup> Murdock, C. R., Lu, Z., Jenkins, D. M. (2013). Effects of solvation on the framework of a breathing copper MOF employing a semirigid linker. *Inorganic chemistry*, 52(4), 2182-2187.

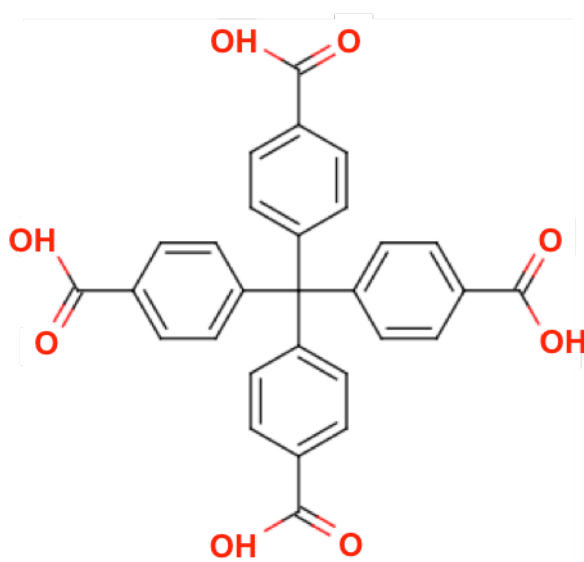
<sup>66</sup> Lan, Y. Q., Jiang, H. L., Li, S. L., Xu, Q. (2011). Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO<sub>2</sub> Uptake, Encapsulation of Ln<sup>3+</sup> Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation. *Advanced Materials*, 23(43), 5015-5020.

<sup>67</sup> Diversos ejemplos pueden encontrarse en la literatura: (a) Foo, M. L., Horike, S., Kitagawa, S. (2011). Synthesis and characterization of a 1-D porous barium carboxylate coordination polymer, [Ba (HBTB)](H<sub>3</sub>BTB= benzene-1, 3, 5-trisbenzoic acid). *Inorganic chemistry*, 50(23), 11853-11855. (b) Zhao, D., Zhang, J., Yue, D., Lian, X., Cui, Y., Yang, Y., Qian, G. (2016). A highly sensitive near-infrared luminescent metal-organic framework thermometer in the physiological range. *Chemical Communications*, 52(53), 8259-8262. (c) Li, J., Gu, J., Zhang, L., Liu, Y. (2019). Supramolecular interactions induced distortion of BTB ligands: breaking convention to reproduce the unusual (3, 4, 4)-connected MOF topology. *Dalton Transactions*.



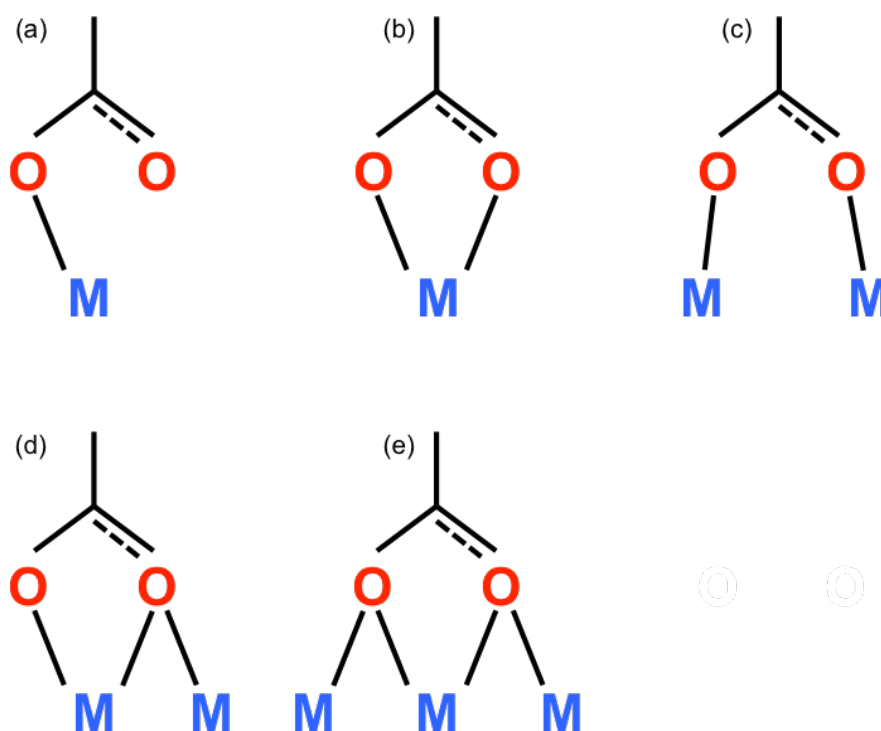
**Figura 1.11.** Diagrama de la molécula de 1,3,5-Tris(4-carboxifenil)benceno.

El segundo anión orgánico puente podría considerarse como semirígido. El ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrayltetrakisbenzoico ( $H_4mtb$ ) presenta cuatro grupos carboxílicos. Cada uno de los cuatro ácidos benzoicos que rodean al carbono central presenta cierta capacidad de adaptación a la hora de coordinarse al metal indio, especialmente mediante fenómenos de rotación en los enlaces C-C. Se encuentra registrado en la base de datos *SciFinder* con el código 160248-28-2. El peso molecular del conector es de 496,46 uma. En la figura 1.12 se representa a modo de diagrama químico, la estructura del  $H_4mtb$ .



**Figura 1.12.** Diagrama de la molécula de ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrayltetrakisbenzoico.

Al considerar las diversas posibilidades reales mediante las cuales las moléculas u aniones orgánicos puente crean enlaces al centro metálico es necesario precisar tanto los casos como la nomenclatura. Los dos átomos de oxígeno del carboxilato del compuesto orgánico pueden formar un enlace tipo pinza, cuando están unidos al mismo metal (habitualmente se usa el anglicismo *quelante* como denominación) o tipo puente si cada uno de los primeros está vinculado por separado a uno de los segundos. También es factible cualesquiera de sus combinaciones en cada carboxilato del conector. La figura 1.13 muestra algunos de los casos más comunes, nombrados según la nomenclatura en el pie de figura, tres de los cuales se dan en los materiales de esta memoria.



**Figura 1.13.** Algunas posibilidades de enlace entre las moléculas orgánicas puente y los centros metálicos en las estructuras de los materiales tipo MOF. Los tres primeros casos serán comunes en las estructuras de las sucesivas partes de este trabajo que se describen en páginas posteriores. A continuación se expresa su nomenclatura. (a) enlace tipo monodentado  $\eta^1$ ; (b) enlace tipo pinza  $\eta^2$ ; (c) enlace tipo puente  $\eta^2\mu$ ; (d)  $\eta^2\mu$ ; (e)  $\eta^2\mu_3$ .

## La elección del metal

La práctica totalidad de los metales de la tabla periódica constituyen USC de materiales tipo MOF hoy en día.<sup>68</sup> Los más habituales, protagonistas en gran cantidad de estructuras, son los metales de transición, especialmente el zinc, el cobre o el hierro, y otros de carácter divalente.<sup>69</sup> Menos utilizados han sido los elementos trivalentes miembros de los grupos *principales* de la tabla periódica.<sup>70</sup> Entre las múltiples razones, es cierto que existe cierta complejidad en su empleo para la síntesis de materiales tipo MOF, no así en otros ámbitos, prueba de ello es el gran interés que hasta la fecha han tenido industrialmente como compuestos inorgánicos (tal es el caso de los aluminosilicatos, los nitruros, los óxidos o los arseniuros).<sup>71</sup>

Otras líneas de estudio han recurrido a los metales alcalinos, alcalinotérreos y las tierras raras, confirmando propiedades de interés.<sup>72</sup> Los primeros resultan muy atractivos debido a sus bajos precios y la facilidad con la que es posible su

---

<sup>68</sup> Una búsqueda bibliográfica permite comprobar que la práctica totalidad de los elementos de la tabla periódica forman parte de estructuras metal-orgánicas tipo MOF. Sobre la introducción de múltiples metales en la misma estructura, destaca el caso de Wang, L. J., Deng, H., Furukawa, H., Gándara, F., Cordova, K. E., Peri, D., Yaghi, O. M. (2014). Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals. *Inorganic chemistry*, 53(12), 5881-5883. También se ha trabajado activamente con los metales actínidos y el uranio, Su, J., Chen, J. (2014). MOFs of Uranium and the Actinides. En: Bosch, M. (2015). *Lanthanide Metal-Organic Frameworks* (pp. 265-295). Berlín, Alemania: Springer.

<sup>69</sup> La literatura en este sentido es extensa y son innumerables los trabajos realizados. Sin embargo, no existen análisis generales sobre el uso de los metales de transición, sino más bien según aplicaciones y elementos concretos. Devic, T., Serre, C. (2014). High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6097-6115. El caso del zirconio, por la estabilidad con que cuentan sus estructuras, es especialmente interesante: Bai, Y., Dou, Y., Xie, L. H., Rutledge, W., Li, J. R., Zhou, H. C. (2016). Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(8), 2327-2367.

<sup>70</sup> La recopilación de estructuras de materiales tipo MOF sintetizados con metales del grupo 13, publicada en 2017, constituye uno de los pocos ejemplos de análisis de este tipo de elementos, Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.

<sup>71</sup> Materiales como los germanatos, los silicatos o las zeolitas son ejemplo de ello. Algunos ejemplos pueden consultarse en Li, J., Corma, A., Yu, J. (2015). Synthesis of new zeolite structures. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7112-7127.

<sup>72</sup> (a) Platero Prats, A. E., de la Peña-O'Shea, V. A., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, Á., Gutiérrez-Puebla, E. (2010). Heterogeneous Catalysis with Alkaline-Earth Metal-Based MOFs: A Green Calcium Catalyst. *ChemCatChem*, 2(2), 147-149. (b) Douvali, A., Papaefstathiou, G. S., Gullo, M. P., Barbieri, A., Tsipis, A. C., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G., Papadas, I., Armatas, G. S., Hatzidimitriou, A. G., Lazarides, T., Manos, M. J. (2015). Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy-Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties. *Inorganic chemistry*, 54(12), 5813-5826.

obtención (ejemplo de ello son el calcio o el magnesio).<sup>73</sup> Por otro lado, MOFs basados en estos elementos poseen aplicaciones catalíticas y de conductividad protónica.<sup>74</sup>

Sin embargo, el metal indio, protagonista de este trabajo ha centrado una línea de síntesis de materiales tipo MOF en las últimas dos décadas en el grupo *Materiales supramoleculares y multifuncionales* en el cual se ha desarrollado esta investigación.<sup>75</sup> Perteneció al grupo decimotercero de la tabla periódica de los elementos junto al aluminio y al galio (y al boro y al talio). Lejos de la homogeneidad que parecen mostrar estos metales, cada uno presenta características y comportamientos propios. El estado de oxidación habitual es  $M^{3+}$ . Como ocurrió con gran parte de los elementos, fue descubierto en el contexto de la innovación tecnológica de la Segunda Revolución Industrial.<sup>76</sup>

Habitualmente, el catión trivalente indio presenta números de coordinación (es decir, el número de enlaces directos a los átomos más próximos) con valores de entre 6 y 8. Esto se ve directamente influido por el tamaño del metal en cuestión. Sin embargo, en el caso del aluminio y del galio, con unos radios atómicos inferiores al del indio, se dan también entornos de coordinación tetraédricos.

---

<sup>73</sup> Algunas líneas de experimentación actuales buscan sustituir el litio por calcio, magnesio y sodio debido a la abundancia de estos elementos y sus bajos precios, Larcher, D., Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1), 19.

<sup>74</sup> (a) Sumida, K., Hu, M., Furukawa, S., Kitagawa, S. (2016). Structuralization of  $Ca^{2+}$ -Based Metal–Organic Frameworks Prepared via Coordination Replication of Calcium Carbonate. *Inorganic chemistry*, 55(7), 3700-3705. (b) Ramaswamy, P., Wong, N. E., Gelfand, B. S., Shimizu, G. K. (2015). A water stable magnesium MOF that conducts protons over  $10^{-2}$  S  $cm^{-1}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 137(24), 7640-7643. (c) Wang, Y., Fan, W., Wang, X., Liu, D., Huang, Z., Dai, F., Gao, J. (2018). Synthesis, structures, and fluorescent properties of four new calcium (II) metal–organic frameworks. *Polyhedron*, 155, 261-267. (d) Haider, G., Usman, M., Chen, T. P., Perumal, P., Lu, K. L., Chen, Y. F. (2016). Electrically Driven White Light Emission from Intrinsic Metal–Organic Framework. *ACS nano*, 10(9), 8366-8375.

<sup>75</sup> La línea se inauguró con Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2002).  $In_2(OH)_3(bdc)_{1.5}$  ( $bdc = 1, 4$ -benzendicarboxylate): an In (iii) supramolecular 3D framework with catalytic activity. *Inorganic Chemistry*, 41(9), 2429-2432. De forma inmediatamente previa a este trabajo, y como base fundamental del mismo, se presentó Aguirre Díaz, L. M. (2016). *New aluminium, gallium and indium polymeric frameworks as heterogeneous green catalysts* (Tesis doctoral), Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP), Madrid. La bibliografía extensa será referenciada oportunamente en las próximas páginas. El grupo dispone de un espacio digital propio, Multifunctional and Supramolecular Materials Group. Disponible en: <http://www.icmm.csic.es/ms-mm/>.

<sup>76</sup> Reich, F., Richter, T. H. (1863). *Journal für Praktische Chemie*, 89, 441.

El indio se encuentra primariamente como elemento traza en una limitada variedad de minerales, en especial combinado con el zinc, metal con el que posee gran afinidad, aunque también es posible hallarlo entre otros metales de transición. Es muy extraña su aparición como metal nativo. Su extracción se produce principalmente en dos entornos: en primer lugar, junto al azufre, en yacimientos de sulfuros masivos volcanogénicos. Estos tienen carácter polimetálico y su origen se encuentra en procesos singenéticos propios de la actividad volcánica, principalmente submarina, manifestándose mediante una estructura estratiforme.<sup>77</sup> En segundo lugar se encuentran las aureolas de metamorfismo que conforman los llamados *skarn*.<sup>78</sup> Actualmente, el mayor productor mundial es China, lo que obliga a sectores industriales y epistemológicos a considerar escrupulosamente las necesidades reales de indio.<sup>79</sup>

Comercialmente, el indio se obtiene secundariamente de forma sencilla como óxido o hidróxido, y como mena metálica. En los procesos de síntesis metal-orgánica, como el de este trabajo, se recurre primordialmente a los nitratos, los cloruros y los sulfatos.

El mundo de las nuevas tecnologías tiene especial interés en el metal indio. Su uso se ha incrementado al ser incluido hoy en día en los circuitos de los dispositivos electrónicos, láseres o pantallas tipo LED.<sup>80</sup> Esto es posible gracias

---

<sup>77</sup> Pradhan, D., Panda, S., Sukla, L. B. (2018). Recent advances in indium metallurgy: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(3), 167-180. Sobre la presencia de indio en la Península Ibérica se puede consultar, entre otros, los últimos estudios sobre Neves-Corvo, en el Bajo Alentejo, Carvalho, J. R. S., Relvas, J. M. R. S., Pinto, A. M. M., Frenzel, M., Krause, J., Gutzmer, J., Pacheco, N., Fonseca, R., Santos, S., Caetano, P., Reis, T., Gonçalves, M. (2018). Indium and selenium distribution in the Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineralogical Magazine*, 1-65.

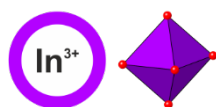
<sup>78</sup> (a) Liu, J., Gu, X., Shao, Y., Feng, Y., Lai, J. (2016). Indium mineralization in copper-tin stratiform skarn ores at the Saishitang-Rilonggou ore field, Qinghai, Northwest China. *Resource Geology*, 66(4), 351-367. (b) Liu, J. (2017). Indium mineralization in a Sn-poor skarn deposit: A case study of the Qibaoshan deposit, South China. *Minerals*, 7(5), 76.

<sup>79</sup> (a) Schulz, K., D. Bradley. "Critical mineral resources for the 21st century." Reston, VA, United States Geological Survey (USGS). [en red] Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/east/critical/activities.html>. (2013). (b) Comisión Europea (EC) (2014). *Report on critical raw materials for the EU: report of the ad hoc working group on defining critical raw materials*, Mayo de 2014, Bruselas. [en red] Disponible en: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-reportoncritical-raw-materials\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-reportoncritical-raw-materials_en.pdf). Sykes, J. P., Wright, J. P., Trench, A., Miller, P. (2016). An assessment of the potential for transformational market growth amongst the critical metals. *Applied Earth Science*, 125(1), 21-56.

<sup>80</sup> (a) Chen, C. H., Tseng, M. C., Chen, Y. J., Wu, D. S., Horng, R. H. (2018). Performance Comparisons of Light-Emitting Thyristors with and without Indium Tin Oxide Transparent Conductive Layers. *Physica Status Solidi (a)*, 215(8), 1700442. (b) Hertrampf, J., Becker, P., Widenmeyer, M., Weidenkaff, A., Schlücker, E., Niewa, R. (2018). Ammonothermal Crystal

a sus propiedades semiconductoras en combinación con el arsénico, el galio o el azoe. También ha sido estudiado ampliamente en diversos campos médicos (como en radioquímica mediante el uso de  $^{111}\text{In}$ ).<sup>81</sup>

Gracias a sus propiedades como ácido de Lewis, el metal indio se erige como una opción de gran interés a la hora de diseñar catalizadores de ciertas reacciones orgánicas. Al disponer de vacantes en su entorno de coordinación y aceptar electrones, promueve la activación de las moléculas involucradas en la reacción catalítica con el fin de conseguir el producto final deseado. Ello ha sido determinante a la hora de escogerlo en el desarrollo del trabajo. La figura 1.14 desea mostrar el código de color que será empleado para representar el indio, su presencia o sus poliedros de coordinación.



**Figura 1.14.** El indio mostrará el color violeta. A la derecha, a modo de ejemplo, un octaedro, por el que se infiere que el átomo de indio se encuentra en el centro del mismo, y su figura la forman los átomos más cercanos al metal y enlazados al mismo.

---

Growth of Indium Nitride. *Crystal Growth & Design*, 18(4), 2365-2369. Sobre el reciclaje del metal indio utilizado en pantallas LCD, Assefi, M., Maroufi, S., Nekouei, R. K., Sahajwalla, V. (2018). Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*, 180, 814-822.

<sup>81</sup> (a) Banerjee, S. R., Foss, C. A., Horhota, A., Pullambhatla, M., McDonnell, K., Zale, S., Pomper, M. G. (2016).  $^{111}\text{In}$ -and IRDye800CW-Labeled PLA-PEG Nanoparticle for Imaging Prostate-Specific Membrane Antigen-Expressing Tissues. *Biomacromolecules*, 18(1), 201-209. (b) Willekens, S. M., Joosten, L., Boerman, O. C., Brom, M., Gotthardt, M. (2018). Characterization of  $^{111}\text{In}$ -labeled Glucose-Dependent Insulinotropic Polypeptide as a Radiotracer for Neuroendocrine Tumors. *Scientific Reports*, 8(1), 2948.

### *Las condiciones de la síntesis*

Tras establecer las USC y las moléculas u aniones orgánicos puente que a priori proporcionarán las propiedades deseadas en la posterior aplicación, el proceso de síntesis es un paso clave: es precisa la obtención de un material cristalino que combine sendas partes.

La primera cuestión a solventar se encuentra en la adición del metal que actuará como nodo. Bien se valore el plano económico, bien el industrial, tanto los óxidos como los hidróxidos son la opción deseada de fuente metálica. Sin embargo, su escasa solubilidad en prácticamente cualquier disolvente (salvo en condiciones extremas y muchas veces incompatibles con la estabilidad del anión orgánico puente) los convierte en una opción de gran dificultad y desaconsejable para la experimentación en el laboratorio. Por ello, en general lo más expandido en estos ámbitos es el uso de sales halogenadas (como fluoruros, cloruros o yoduros) y nitratos.<sup>82</sup> Su solubilidad puede ser completa en el caso de los disolventes más comunes y facilitan la formación de aquellos compuestos intermedios de reacción que interaccionarán con las moléculas orgánicas. Todo ello los convierte en candidatos químicamente ideales para la obtención del producto deseado.

Sin embargo, paradójicamente no queda solventado el problema de los óxidos y los hidróxidos mediante el uso de haluros y nitratos. En ocasiones, los primeros aparecen como subproductos no deseados al interaccionar los segundos con agua durante la síntesis. Un ejemplo es el cloruro de galio, empleado en experimentos que dieron lugar a una de las fases presentadas en este trabajo, como se explicará en la parte quinta de la memoria, que instantáneamente forma óxido de galio y ácido clorhídrico. Estos subproductos no deseados dificultan los procesos de purificación necesarios para el posterior empleo del material, ya que su separación tras la síntesis es compleja y es preferible evitarlos previamente. Habitualmente, los óxidos se disuelven en condiciones en las que el MOF también es destruido, y su separación física (tamizado o filtrado) no siempre es factible. En ese sentido, se deben ajustar adecuadamente las cantidades de metal introducidas en la síntesis con el fin de

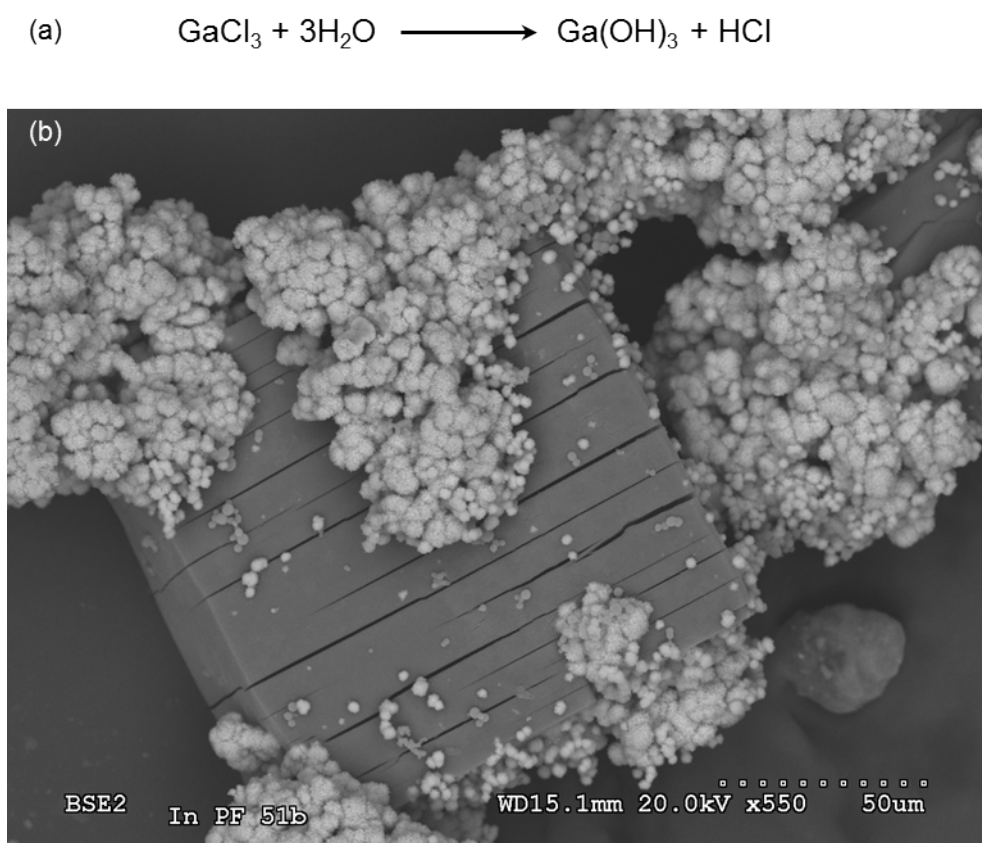
---

<sup>82</sup> Este aspecto se verá detallado en la octava parte de la presente memoria, en que se analizan las sales de indio empleadas durante la síntesis de los materiales tipo *MOF*. En el caso de otros metales existen variaciones, debido a su comportamiento químico, o según la metodología empleada (síntesis hidrotermal, microondas, síntesis sonoquímica o síntesis electroquímica).



reducir al máximo la posibilidad de que se obtengan subproductos no deseados.

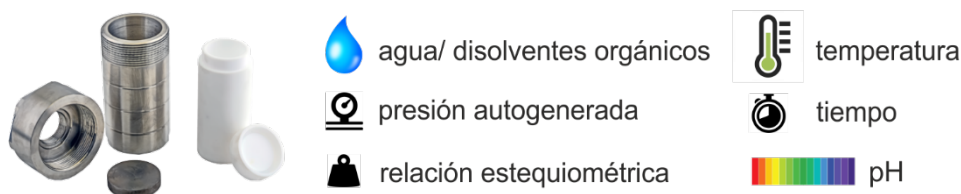
La figura 1.17 ilustra un caso que se ha producido repetidamente a lo largo del trabajo experimental de esta memoria. El cloruro de galio es un ejemplo paradigmático de como su reacción instantánea con agua forma ácido clorhídrico y óxido de galio. Las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido permiten ver nítidamente las consecuencias, y la contaminación que provocan en la muestra en la que han cristalizado los materiales deseados.



**Figura 1.15.** Un ejemplo de lo arriba mencionado podrá conocerse con mayor detalle en la parte quinta de la presente memoria. La adición de galio a la síntesis del material tipo MOF de indio **InPF-51** provoca el depósito de hidróxido de dicho metal, y no su participación en la estructura. La reacción (a) se produce instantáneamente, y sus efectos en la síntesis pueden observarse en la imagen (b), realizada mediante microscopio electrónico de barrido.

Por otra parte, el anión orgánico puente debe mantenerse estable durante todo el proceso y conservar su integridad estructural. Siempre es necesario considerar no solo los grupos funcionales que idealmente coordinarán al metal y su interacción con el disolvente, sino también aquellos que desempeñarán funciones de interés en una aplicación futura (grupos  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2\ldots$ ). Estos pueden interferir en la reacción o actuar recíprocamente con el medio de disolución (modificando el medio, o éste actuando sobre el compuesto disuelto, como puede ser, por ejemplo, al facilitar su desprotonación, en nuestro caso de ácidos carboxílicos).

El método de síntesis más utilizado, y que se explicará en detalle en la parte tercera de este texto, es el solvothermal.<sup>83</sup> En agua u otros disolventes líquidos, se introducen las sales metálicas y los conectores orgánicos. De forma inmediata se exponen a temperaturas, que en este trabajo alcanzan habitualmente un máximo de aproximadamente 170 °C, mediante un calentamiento realizado en hornos o estufas (figura 1.18). Posteriormente, tras un proceso de filtrado o de centrifugado, y de lavado, se trata y prepara el material según las condiciones que requiera su futuro empleo.



**Figura 1.18.** Las síntesis de tipo hidrotermal o *solvothermal* de este trabajo se ha realizado en autoclaves como los que se puede observar en el lado izquierdo de la figura. A la derecha se enumeran algunas de las magnitudes y variables más destacadas y de obligada consideración a la hora de trabajar con este método.

<sup>83</sup> En este trabajo se usará la denominación “solvothermal” en línea con las tendencias terminológicas actuales. Sin embargo, lingüística y conceptualmente se desea señalar la preferencia por el término “hidrotermal”, al considerar que este engloba extensionalmente al primero e incorpora en su intensión las propiedades y las características de la metodología: temperatura, presión, o la presencia de disolvente, entre otros. Ello se ha determinado por dos razones: al considerar que “hidrotermal” constituye el origen y el modelo de cualquier síntesis *solvothermal*.

La búsqueda de condiciones óptimas de síntesis ha resultado en la aplicación de diversas técnicas menos populares pero no por ello menos importantes.<sup>84</sup> El uso de otros tipos de energía no convencional abre las puertas a nuevas estructuras. Un primer caso destacado es el empleo del microondas, método bien estudiado en el campo de la Química orgánica.<sup>85</sup> En los casos en que se obtienen resultados positivos, el microondas puede resultar una opción eficiente y productiva por la economía de tiempos y la aceleración de los procesos de síntesis con respecto a los métodos solvotermales.

Otros métodos comprenden técnicas electroquímicas,<sup>86</sup> mecanoquímicas<sup>87</sup> y sonoquímicas.<sup>88</sup> Las primeras involucran corrientes eléctricas, mientras que las segundas suponen reacciones en ausencia de disolventes sin abandonar el estado sólido. La tercera y última técnica implica ultrasonidos, aunque todavía no constituye un método maduro. La figura 1.19 ilustra el conjunto de técnicas.

---

<sup>84</sup> Rubio-Martinez, M., Avci-Camur, C., Thornton, A. W., Imaz, I., Maspoch, D., Hill, M. R. (2017). New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3453-3480.

<sup>85</sup> Rath, A. K., Gawande, M. B., Zboril, R., Varma, R. S. (2015). Microwave-assisted synthesis—Catalytic applications in aqueous media. *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 68-94. La síntesis de materiales tipo MOF mediante el microondas ha protagonizado diversas publicaciones de interés, tal como en el paradigmático caso del UiO-66, Taddei, M., Dau, P. V., Cohen, S. M., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A., Costantino, F., Sabatini, S., Vivani, R. (2015). Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up. *Dalton Transactions*, 44(31), 14019-14026. Sobre la síntesis de MOF en general, Taddei, M., Steitz, D. A., van Bokhoven, J. A., Ranocchiari, M. (2016). Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production. *Chemistry—A European Journal*, 22(10), 3245-3249.

<sup>86</sup> Zhang, F., Zhang, T., Zou, X., Liang, X., Zhu, G., Qu, F. (2017). Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property. *Solid State Ionics*, 301, 125-132.

<sup>87</sup> (a) Julien, P. A., Užarević, K., Katsenis, A. D., Kimber, S. A., Wang, T., Farha, O. K., Zhang, Y., Casaban, J., Germann, L. S., Etter, M., Dinnebier, R. E., James, S. L., Halasz, I., Friščić, T. (2016). In situ monitoring and mechanism of the mechanochemical formation of a microporous MOF-74 framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(9), 2929-2932. (b) Chen, D., Zhao, J., Zhang, P., Dai, S. (2019). Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks. *Polyhedron*, 162, 59-64.

<sup>88</sup> Abdollahi, N., Masoomi, M. Y., Morsali, A., Junk, P. C., Wang, J. (2018). Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn (II) nanoplate metal–organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red. *Ultrasonics sonochemistry*, 45, 50-56.



**Figura 1.19.** Métodos de síntesis comunes en la síntesis de materiales tipo *MOF*.

Como apunte final a lo susodicho, el proceso de síntesis implica dificultades cuando no se dispone de predicciones fiables sobre el comportamiento de los reactivos. Varias magnitudes deben ser tomadas en consideración: tiempo, temperatura, presión y concentración. Las tres primeras tienen especial interrelación y afectan directamente al resultado, ya que los tiempos y las temperaturas excesivos o escasos impiden un resultado positivo. Hasta ahora estos valores se han establecido empíricamente y de forma individual para cada caso. Buscar modelos y patrones de comportamiento es a día de hoy un objetivo epistemológico necesario en el marco de la Ciencia de Materiales.

## 1.2 Tratamiento ulterior, propiedades y aplicaciones

Al proceso de síntesis le sigue una meticulosa labor de caracterización mediante diversas técnicas a fin de conocer los detalles de su ordenación atómica espacial, composición y comportamiento. Este trabajo está acompañado de un análisis activo de la estructura en que la Topología se convierte en una herramienta fundamental.

A diferencia de las moléculas finitas, los MOFs pueden ser analizados en base a sus USC y sus conectores como un conjunto, por un lado, de nodos y, por otro, su vinculación y relación mutua o conectividad. La interrelación entre

estos dos elementos de análisis crea redes específicas que facilitan su ulterior clasificación. Diversos estudios a lo largo de la segunda mitad del siglo XX se han afanado por buscar convergencias a fin de facilitar una nomenclatura internacional.<sup>89</sup> A medida que una mayor cantidad de materiales han sido sintetizados, la necesidad de una clasificación completa y manejable ha propiciado la aparición de listados, que incorporen novedades más allá de los tradicionales heredados de la Mineralogía.

A diferencia de los tradicionales métodos geométricos, el análisis topológico considera las relaciones atómicas involucradas en la formación de las redes periódicas que poseen los MOFs. Una simplificación apropiada de la estructura debe analizar cuáles son las propiedades a resaltar y eliminar lo superfluo. O dicho de otra manera, seleccionar cuales son los átomos y enlaces a través de los que las redes se propagan. A pesar de que existe un cierto consenso en la forma en la que las redes de MOFs son simplificadas en bases a los puntos de extensión de sus USC, sin embargo, en algunas ocasiones más de una interpretación es posible. Particulares son algunos materiales tipo MOF que cuentan con USC consistentes en cadenas metálicas infinitas. Su simplificación y análisis ha sido ampliamente estudiado y requiere de una especial atención.<sup>90</sup>

### *Sobre los materiales tipo MOF y la catálisis heterogénea*

Los procesos catalíticos son indispensables en la Química del siglo XXI y sirven de pilar fundamental a la industria y la producción de todo tipo de productos y bienes materiales. Hoy en día también son claves en un marco económico en que la búsqueda de la máxima eficiencia requiere de costes bajos, con el fin indispensable de incrementar los beneficios y la competitividad.

---

<sup>89</sup> Un ejemplo es la base de datos *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR), cuya referencia puede consultarse en Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705. Disponible en: <http://rcsr.anu.edu.au/>. Su análisis y descripción fue publicado en O'Keeffe, M., Peskov, M. A., Ramsden, S. J., Yaghi, O. M. (2008). The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of chemical research*, 41(12), 1782-1789. Sobre la nomenclatura y las clasificaciones: (a) Wells, A. F. (1977). *Three dimensional nets and polyhedra*. Nueva York, Estados Unidos de América: Wiley. (b) Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. (2005). Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8), 2480-2485. Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2007). Taxonomy of periodic nets and the design of materials. *Physical chemistry chemical physics*, 9(9), 1035-1043.

<sup>90</sup> Conocida es la publicación, ya mencionada previamente, dirigida por Omar Yaghi sobre el tema: Schoedel, A., Li, M., Li, D., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2016). Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical reviews*, 116(19), 12466-12535.

El uso de catalizadores permite acelerar reacciones orgánicas que de otra forma pudieran no llevarse a cabo, disminuir los productos no deseados del proceso, y reducir los niveles de consumo de energía y producción de residuos.

Desde los años 1990, los materiales tipo MOF han focalizado el interés por parte de los científicos al vislumbrar su potencial en el campo de la catálisis heterogénea, es decir, aquella en la que el catalizador no se encuentra en la misma fase que los reactivos que cataliza, en este caso, disuelto homogéneamente.<sup>91</sup> Algunas de las propiedades que los MOF presentan no son fácilmente obtenidas a través de otro tipo de materiales, con especial atención a los centros metálicos y su entorno de coordinación y reactividad.<sup>92</sup>

Como marco precursor de este trabajo, los experimentos catalíticos desarrollados con los MOF **Zn(hfipbb)**<sup>93</sup> e **InGaPF**<sup>94</sup> constituyen magníficos ejemplos del potencial de estos materiales. El primero, con una estructura de carácter quiral muestra gran efectividad en la acetilación del (*R,S*)-2-phenilpropionaldehído y una destacada enantioselectividad.

La saga de materiales **InGaPF** abre una vía de interés sobre el control de la actividad de un catalizador heterogéneo modificando la relación entre metales presentes en la estructura que ocupan la misma posición cristalográfica. Es decir, la síntesis de MOF con diferentes composiciones propias de una solución sólida permite diseñar estrategias diferentes en el marco de una reacción pudiendo determinar su desarrollo con el fin de alcanzar el producto deseado.

---

<sup>91</sup> (a) Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C. (2009). Metal–organic frameworks: opportunities for catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(41), 7502-7513. (b) Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459. (c) Corma, A., García, H., Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4606-4655.

<sup>92</sup> Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A. (2011). Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14), 6388-6396. Un interesante estudio, en el que se comparan materiales tipo MOF y zeolitas puede consultarse en Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Corma, A., Garcia, H. (2011). Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions. *Dalton Transactions*, 40(24), 6344-6360.

<sup>93</sup> (a) A. Monge, A., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Medina, M., Cascales, C., Ruiz-Valero, C., Iglesias, M., Gómez-Lor, B. (2005). One teflon-like channelled nanoporous polymer with a chiral and new uninodal 4-connected net: sorption and catalytic properties. *Chemical Communications*, (10), 1291-1293. (b) Gándara, F., Medina, M. E., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Proserpio, D. M., Monge, M. A. (2010). Ligand dependent topology changes in six zinc coordination polymers. *CrystEngComm*, 12(3), 711-719.

<sup>94</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2015). Tunable catalytic activity of solid solution metal–organic frameworks in one-pot multicomponent reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6132-6135.

En este caso, materiales con diferentes ratios de indio y galio catalizan una reacción orgánica en la que se involucran el benzaldehído, la anilina y el trimetilsililcianuro. Cuando el galio se encuentra presente en dos terceras partes de las posiciones cristalinas asociadas a los centros metálicos, el producto final de la reacción de los tres sustratos se consigue en un tiempo inferior a la media hora. Sin embargo, si su presencia es inferior a la tercera parte, el tiempo se alarga hasta los cuatro días y, sorprendentemente, cuando el indio no está presente, el producto obtenido solo resulta de la reacción del benzaldehído y del trimetilsililcianuro.

En consecuencia, las ventajas de este tipo de materiales residen en diversos aspectos. Uno de los factores clave consiste en la presencia de una gran densidad de núcleos metálicos accesibles a los reactivos en la estructura cristalina. Sin embargo, hasta hoy, las zeolitas industriales, silicatos sintetizados con finalidades catalíticas, han copado el protagonismo en estos procesos y siguen siendo una prioridad científica e industrial.<sup>95</sup> Estos materiales cristalizan en muchas ocasiones en el laboratorio mediante el uso de plantillas basadas en compuestos orgánicos que determinan la estructura final del material. Pero mediante los nuevos MOF, es posible desarrollar una mayor variedad química, primero al poder incorporar casi cualquier metal y, en segundo lugar, al contar con la presencia de compuestos orgánicos, los cuales pudieran estar funcionalizados. La oportuna selección de las USC y los puentes orgánicos admite un diseño a medida y controlado de la porosidad interna o de los canales, siempre con el fin de conformar un acceso restringido a los centros metálicos y potenciar una cierta selectividad en su actividad catalítica. La estabilidad térmica y la eficacia catalítica en condiciones de baja temperatura convierten a los MOF en una seria alternativa a los materiales zeolíticos, pero nunca un reemplazo.<sup>96</sup>

---

<sup>95</sup> (a) Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 175-188. (b) Rahimi, N., Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 1-17. (c) Moliner, M., Martínez, C., Corma, A. (2015). Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(12), 3560-3579. (d) Opanasenko, M. V., Roth, W. J., Čejka, J. (2016). Two-dimensional zeolites in catalysis: current status and perspectives. *Catalysis Science & Technology*, 6(8), 2467-2484. (e) Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Jacobs, P. A., Sels, B. F. (2015). Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production. *Science*, 349(6243), 78-80. (f) Gallego, E. M., Portilla, M. T., Paris, C., León-Escamilla, A., Boronat, M., Moliner, M., Corma, A. (2017). "Ab initio" synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions. *Science*, 355(6329), 1051-1054.

<sup>96</sup> Estudios comparativos muestran resultados a favor del empleo de materiales tipo MOF y zeolitas según las necesidades. Considerando un caso particular, en el que el empleo del MOF mejora los resultados de la zeolita como catalizador, se destaca Opanasenko, M., Dhakshinamoorthy, A., Shamzhy, M., Nachtigall, P., Horáček, M., García, H., Čejka, J.

En la última década, los estudios enfocados a registrar la actividad catalítica de los MOFs han crecido exponencialmente. Se ha multiplicado el número de reacciones orgánicas empleadas y la búsqueda continúa con el fin de diseñar materiales que requieran de condiciones sustentables (bajas temperaturas, ausencia de disolventes durante la reacción) y metales baratos y no contaminantes.<sup>97</sup>

El bagaje adquirido sobre el comportamiento de los materiales tipo MOF en el contexto de la catálisis heterogénea permite afirmar que aquellos centros metálicos que cuenten con entornos de coordinación de números bajos, o un mayor número de moléculas coordinadas lábiles, presentan mejor accesibilidad y éxito.<sup>98</sup> De esta forma, la naturaleza ácida de Lewis del metal estará en disposición de activar las moléculas orgánicas pertinentes y llevar a cabo la reacción química deseada.

En este sentido, estudios previos han validado al metal indio como catalizador cuando su entorno de coordinación es menor a ocho. Materiales publicados como **InPF-11α**, compuesto por cadenas en donde el indio presenta coordinación octaédrica, muestran un rendimiento eficiente gracias al paso de los sustratos a través del interior de los poros.<sup>99</sup> El efecto de la coordinación del metal es analizado en el caso de los materiales **InPF-16**, **InPF-17**, **InPF-18**, **InPF-19**, **InPF-20** e **InPF-21**, previos a este trabajo.<sup>100</sup>

---

(2013). Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. *Catalysis Science & Technology*, 3(2), 500-507. Otro ejemplo: Rangnekar, N., Mittal, N., Elyassi, B., Caro, J., Tsapatsis, M. (2015). Zeolite membranes—a review and comparison with MOFs. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7128-7154.

<sup>97</sup>(a) Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., Alvaro, M., Garcia, H. (2018). Metal organic frameworks as catalysts in solvent-free or ionic liquid assisted conditions, *Green Chemistry*, 20, 86-107. (b) Julien, P. A., Mottillo, C., Friščić, T. (2017). Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry*, 19, 2729-2747.

<sup>98</sup> Como curiosidad sobre este aspecto, se señalan: (a) Canivet, J., Vandichel, M., Farrusseng, D. (2016). Origin of highly active metal–organic framework catalysts: defects? Defects!. *Dalton Transactions*, 45(10), 4090-4099. (b) Sun, Y., Gao, S., Lei, F., Xie, Y. (2015). Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(3), 623-636.

<sup>99</sup> Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2007). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76.

<sup>100</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry—A European Journal*, 22(19), 6654-6665.



Pero además del metal, el ligando puede desempeñar también un papel fundamental. Algunos cuentan con grupos funcionales determinados (incorporados expresamente, o libres y no coordinados al metal) que permiten llevar a cabo transformaciones orgánicas gracias a un doble mecanismo en que intervienen ambas unidades.<sup>101</sup>

Finalmente, aunque no es objeto de este estudio, existen materiales tipo MOF que actúan como contenedor, siendo primero sintetizados y posteriormente dopados con el metal o la molécula de interés.<sup>102</sup> En esta área es habitual el uso de nanopartículas o compuestos en donde el oro o los elementos del grupo del platino son los catalizadores de la transformación orgánica.<sup>103</sup> Es el caso, por ejemplo, de las reacciones de oxidación de alcoholes o la síntesis de metanol.<sup>104</sup>

*Las transformaciones orgánicas catalizadas por materiales tipo MOF con metales con comportamiento ácido de Lewis y las reacciones multicomponente: reacciones de Strecker y de Ugi*

El rango de reacciones químicas catalizadas por materiales tipo MOF ácidos de Lewis es amplio. Las primeras publicaciones que indagan sobre estas

---

<sup>101</sup> (a) Yuan, S., Chen, Y. P., Qin, J. S., Lu, W., Zou, L., Zhang, Q., Wang, X., Sun, X., Zhou, H. C. (2016). Linker installation: engineering pore environment with precisely placed functionalities in zirconium MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, 138(28), 8912-8919. (b) Tan, C., Han, X., Li, Z., Liu, Y., Cui, Y. (2018). Controlled Exchange of Achiral Linkers with Chiral Linkers in Zr-Based UiO-68 Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 140(47), 16229-16236. (c) Wang, Y., He, M., Gao, X., Li, S., Xiong, S. S., Krishna, R., He, Y. (2018). Exploring the Effect of Ligand-Originated MOF Isomerism and Methoxy Group Functionalization on Selective Acetylene/Methane and Carbon Dioxide/Methane Adsorption Properties in Two NbO-Type MOFs. *ACS applied materials & interfaces*, 10(24), 20559-20568.

<sup>102</sup> Li, Z., Rayder, T. M., Luo, L., Byers, J. A., Tsung, C. K. (2018). Aperture-Opening Encapsulation of a Transition Metal Catalyst in a Metal-Organic Framework for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (26), 8082-8085.

<sup>103</sup> (a) Grigoropoulos, A., McKay, A. I., Katsoulidis, A. P., Davies, R. P., Haynes, A., Brammer, L., Xiao, J., Weller, A. S., Rosseinsky, M. J. (2018). Encapsulation of Crabtree's catalyst in sulfonated MIL-101 (Cr): enhancement of stability and selectivity between competing reaction pathways by the MOF chemical microenvironment. *Angewandte Chemie*, 130(17), 4622-4627. (b) Han, Y., Xu, H., Su, Y., Xu, Z. L., Wang, K., Wang, W. (2019). Noble metal (Pt, Au@ Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO<sub>2</sub> conversion catalysts. *Journal of Catalysis*, 370, 70-78.

<sup>104</sup> Parmeggiani, C., Matassini, C., Cardona, F. (2017). A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports. *Green Chemistry*, 19(9), 2030-2050.

propiedades aparecen a mediados de la década de 1990.<sup>105</sup> Como ejemplos referenciados en la literatura destacan la cianosililación<sup>106</sup> (cuando se parte de la presencia de grupos funcionales hidroxilo y nitrilo), la acetilación de aldehídos<sup>107</sup> o la hidrogenación selectiva.<sup>108</sup> Sin embargo, muchas de estas reacciones incorporan disolventes contaminantes o requieren de energía y temperatura.

Con el fin de reducir el impacto de estas transformaciones, sobre todo cuando son llevadas a cabo a escala industrial, se han desarrollado las llamadas reacciones multicomponente (RMC). Mediante esta práctica, se buscan condiciones benévolas, en las que reducir al máximo los pasos, los reactivos y su proceso, con el fin de alcanzar la máxima eficiencia tanto económica como química y atómica. Esto implica escoger los reactivos de partida con el fin de no generar productos residuales.

Uno de los aspectos más destacados de este método es la posibilidad de prescindir del uso de disolventes durante la reacción y, cuando esto no sea posible, recurrir a aquellos menos contaminantes, como el agua o el etanol. En cuanto a su realización, podría clasificarse entre dos opciones: mediante el sistema cascada o mediante la adición sincrónica y simultánea de los reactivos. El primero aprovecha los pasos secuenciales que se producen dentro de la reacción para añadir los sustratos progresivamente en el momento en el que van a interaccionar. En el segundo caso, los reactivos son añadidos simultáneamente al principio, desarrollándose la reacción de forma autónoma hasta la obtención del producto deseado. La Química de las RMC ha demostrado que la economía atómica (representada por el porcentaje de átomos participantes en la reacción del producto final sobre el total de partida)

---

<sup>105</sup> Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S., Ogura, K. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 1151-1152.

<sup>106</sup> North, M., Usanov, D. L., Young, C. (2008). Lewis acid catalyzed asymmetric cyanohydrin synthesis. *Chemical reviews*, 108(12), 5146-5226. Park, B. Y., Ryu, K. Y., Park, J. H., Lee, S. G. (2009). A dream combination for catalysis: highly reactive and recyclable scandium (III) triflate-catalyzed cyanosilylations of carbonyl compounds in an ionic liquid. *Green Chemistry*, 11(7), 946-948.

<sup>107</sup> Bernini, M. C., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Brusau, E. V., Narda, G. E., Monge, M. Á. (2009). Reversible Breaking and Forming of Metal-Ligand Coordination Bonds: Temperature-Triggered Single-Crystal to Single-Crystal Transformation in a Metal-Organic Framework. *Chemistry-A European Journal*, 15(19), 4896-4905.

<sup>108</sup> Platero Prats, A. E., de la Peña-O'Shea, V. A., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, Á., Gutiérrez-Puebla, E. (2010). Heterogeneous Catalysis with Alkaline-Earth Metal-Based MOFs: A Green Calcium Catalyst. *ChemCatChem*, 2(2), 147-149.

alcanza tasas siempre muy altas, entre el 80 y el 100%.<sup>109</sup> Además, permiten la formación del producto final reduciendo al máximo la aparición de otros residuales.

Este estudio prioriza el análisis del comportamiento de los materiales sintetizados tipo MOF en el marco de dos RMC catalizadas por ácidos de Lewis mediante el método sincrónico: la reacción de Strecker<sup>110</sup> y la reacción de Ugi.<sup>111</sup> La primera es utilizada para la preparación de compuestos  $\alpha$ -aminonitrilos mediante la combinación de un grupo carbonilo, una amina y un isocianuro. En cambio, la reacción de Ugi resulta de la condensación de un aldehído, una amina, un isocianuro y un ácido carboxílico para formar derivados de  $\alpha$ -aminoacil amidas.

#### *Otras utilidades destacadas: adsorción, almacenaje de gases y luminiscencia*

Ajeno a este texto, pero por su popularidad entre las publicaciones existentes, es necesario mencionar otras utilidades destacadas. Como adsorbentes, los materiales tipo MOF centran gran interés a la hora de utilizarse como captadores de gases, especialmente en los campos del dióxido de carbono, hidrógeno y del metano.<sup>112</sup> Entre los múltiples objetivos propuestos se persigue la creación de verdaderas esponjas que permitan estos procesos de forma

---

<sup>109</sup> Domling, A., Wang, W., Wang, K. (2012). Chemistry and biology of multicomponent reactions. *Chemical reviews*, 112(6), 3083-3135.

<sup>110</sup> (a) Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45. (b) Strecker, A. (1854). Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 91(3), 349-351.

<sup>111</sup> (a) Ugi, I. (1962). The  $\alpha$ -addition of immonium ions and anions to isonitriles accompanied by secondary reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(1), 8-21. (b) Lindhorst, T., Bock, H., Ugi, I. (1999). A new class of convertible isocyanides in the Ugi four-component reaction. *Tetrahedron*, 55(24), 7411-7420. (c) Ugi, I., Demharter, A., Hörl, W., Schmid, T. (1996). Ugi reactions with trifunctional  $\alpha$ -amino acids, aldehydes, isocyanides and alcohols. *Tetrahedron*, 52(35), 11657-11664.

<sup>112</sup> (a) Perles, J., Iglesias, M., Martín-Luengo, M. Á., Monge, M. Á., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2005). Metal–Organic scandium framework: useful material for hydrogen storage and catalysis. *Chemistry of materials*, 17(23), 5837-5842. (b) Getman, R. B., Bae, Y. S., Wilmer, C. E., Snurr, R. Q. (2011). Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 703-723. (c) Li, B., Wen, H. M., Zhou, W., Xu, J. Q., Chen, B. (2016). Porous metal-organic frameworks: promising materials for methane storage. *Chem*, 1(4), 557-580. (d) García-Holley, P., Schweitzer, B., Islamoglu, T., Liu, Y., Lin, L., Rodriguez, S., Weston, M. H., Hupp, J. T., Gómez-Gualdrón, D. A., Yildirim, T., Farha, O. K. (2018). Benchmark Study of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks under Temperature and Pressure Swing Conditions. *ACS Energy Letters*, 3(3), 748-754.

sencilla especialmente a temperatura ambiente. Otro campo en el que son candidatos destacados es el de la luminiscencia. La combinación de USC apropiadas permite transferencias de carga entre los centros metálicos y los puentes orgánicos.<sup>113</sup>

En cualquier caso, detallar estas cuestiones no corresponde a este trabajo, por lo que son meramente mencionadas a fin de construir el más básico contexto del lector.

---

<sup>113</sup> (a) Godoy, A. A., Gomez, G. E., Kaczmarek, A. M., Van Deun, R., Furlong, O. J., Gándara, F., Monge, M. Á., Bernini, M. C., Narda, G. E. (2017). Sensing properties, energy transfer mechanism and tuneable particle size processing of luminescent two-dimensional rare earth coordination networks. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(47), 12409-12421. (b) Gomez, G. E., Kaczmarek, A. M., Van Deun, R., Brusau, E. V., Narda, G. E., Vega, D., Iglesias, M., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Photoluminescence, Unconventional-Range Temperature Sensing, and Efficient Catalytic Activities of Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(10), 1577-1588. (c) D'Vries, R. F., Álvarez-García, S., Snejko, N., Bausá, L. E., Gutiérrez-Puebla, E., De Andrés, A., & Monge, M. Á. (2013). Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(39), 6316-6324.

## Parte Segunda

**Sobre el plan de trabajo, los antecedentes inmediatos y la exposición de los supuestos auxiliares, las condiciones de observación y de la experimentación, las hipótesis y las predicciones realizadas.**

“La idea misma de pensar para arreglar una radio, de que un chaval se parase, lo estudiase y se diera cuenta de qué había que hacer, bueno, nunca le pareció que fuera posible.”

Richard Feynman. *¿Está usted de broma, Sr. Feynman?*<sup>114</sup>

En base al conjunto de términos expresados anteriormente en la Parte Primera y el marco expuesto en el Prólogo, el trabajo de la presente memoria se fundamenta en la elección adecuada de las USC para el diseño, la optimización de la síntesis, la caracterización cristalográfica y cristaloquímica de los materiales obtenidos, y el análisis de su comportamiento como catalizador heterogéneo. Todo ello será posteriormente contextualizado en el estado actual de la cuestión, a fin de poder extraer las conclusiones pertinentes. Sin embargo, es preciso destacar los antecedentes inmediatos que fundamentan dichas decisiones.

### 2.1 Antecedentes: desarrollo de materiales tipo MOF de indio

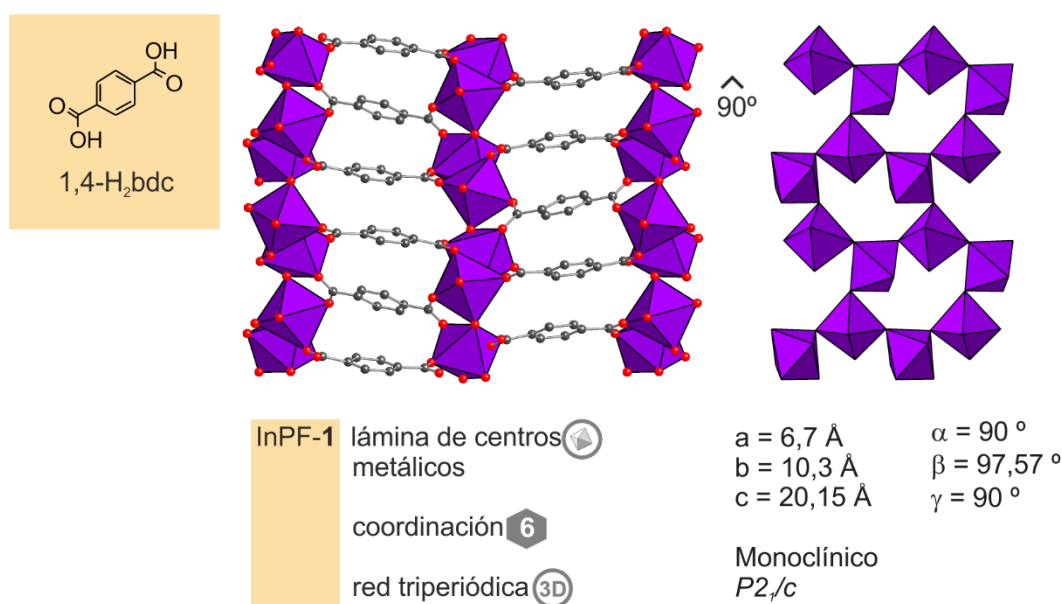
Los precedentes de este trabajo se remontan a 2002, cuando el grupo *Materiales Supramoleculares y Multifuncionales* del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid presenta el primer polímero de coordinación tipo MOF de indio.<sup>115</sup> Sintetizado de forma hidrotermal, la estructura cristalina se basa en la coordinación octaédrica de los átomos de indio por grupos hidróxido y tres

---

<sup>114</sup> Feynman, R. P. (2018). *¿Está usted de broma, Sr. Feynman?*, Ralph Leighton, (Ed.) (Luis Bou, Trad.), Madrid, España: Alianza Editorial, p. 28.

<sup>115</sup> Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2002).  $\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{bdc})_{1.5}$  (bdc = 1, 4-benzendicarboxylate): an In (III) supramolecular 3D framework with catalytic activity. *Inorganic chemistry*, 41(9), 2429-2432.

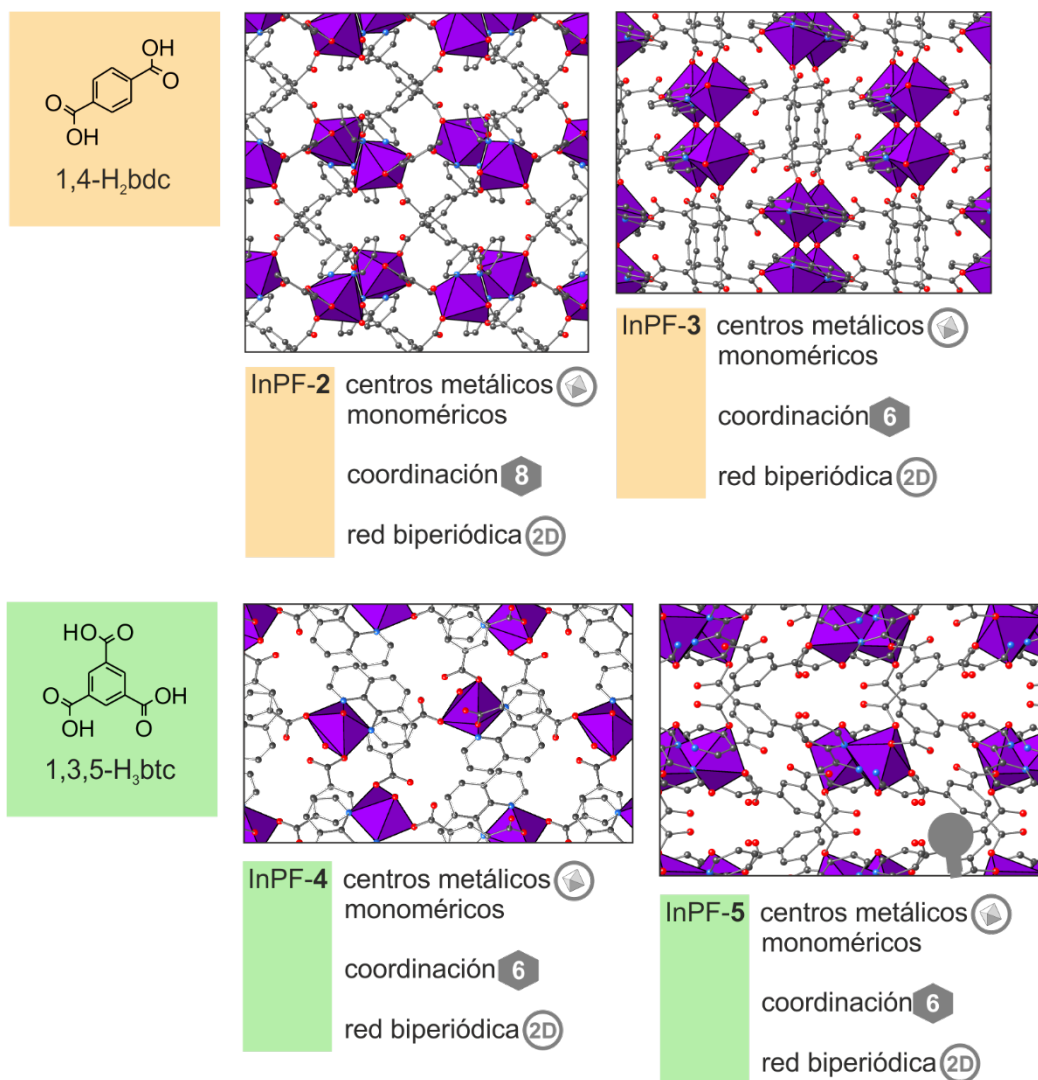
conectores 1,4-*benzendicarboxilato* (ácido tereftálico, 1,4-H<sub>2</sub>bdc), como puede observarse en la figura número 2.1. La fórmula general es [In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(bdc)<sub>1.5</sub>]. Los cristales crecen según el sistema monoclinico generando una interesante y atípica estructura tridimensional resultado del ensamblaje de láminas de indio unidas entre sí mediante el compuesto orgánico. Su potencial catalítico se evaluó en la reacción de reducción de nitroaromáticos y la oxidación de sulfuros.



**Figura 2.1.** Representación gráfica del material **InPF-1** [In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(bdc)<sub>1.5</sub>]. A la izquierda, el material tipo MOF, en una vista paralela al eje *b*, en la cual se observan láminas de indio rodeado octaédricamente de oxígenos, y unidas mediante ácido tereftálico. Un giro de 90° permite observar esas mismas láminas en la imagen de la derecha, perspectiva paralela a *a* y *c*. Se han eliminado los átomos de oxígeno para mayor claridad. Se especifican algunos de los parámetros cristalográficos fundamentales de la estructura.

Esta contribución se produce en el contexto de un interés creciente por estos materiales, entonces menos conocidos en el mundo de la Química. **InPF-1**, nombre que recibe el arriba descrito primer compuesto, constituye desde entonces el origen de una amplia gama de MOFs desarrollados durante las dos posteriores décadas. En un segundo estudio, se presentaron cuatro polímeros, numerados como **InPF-2** a **5**, en los que se combinaron ácidos tereftálico y 1,3,5-*benzenotricarboxílico* (1,3,5-H<sub>3</sub>btc) junto a los conectores nitrogenados

2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina.<sup>116</sup> La figura 2.2 ilustra tales estructuras. Durante los experimentos catalíticos se observó una alta selectividad en la acetilación de aldehídos, a excepción de aquellos casos en los que la octacoordinación del indio impedía su actividad para catalizar la reacción.



**Figura 2.2.** Representación gráfica de los materiales **InPF-2**, [In(bdc)<sub>1.5</sub>(2,2'-bipy)]; **InPF-3**, [In(bdc)<sub>1.5</sub>(1,10-phen)]; **InPF-4**, [In(btc)(H<sub>2</sub>O)(2,2'-bipy)]; e **InPF-5**, [In(btc)(H<sub>2</sub>O)(1,10-phen)]; junto a algunas de sus características cristalográficas más destacables, según sus moléculas orgánicas puente principales.

<sup>116</sup> Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2005). Novel 2D and 3D indium metal-organic frameworks: Topology and catalytic properties. *Chemistry of materials*, 17(10), 2568-2573.

En 2007 el trabajo del grupo en esta línea evolucionó mediante la incorporación de ligandos orgánicos más flexibles en vez de los rígidos utilizados previamente. El primer resultado con el uso de indio como centro metálico fue el desarrollo del MOF **InPF-11α** mediante el uso del ácido 4,4'-hexafluoroisopropilidenobisbenzoico (H<sub>2</sub>hfipbb).<sup>117</sup> El estudio cristalográfico mostró la existencia de una estructura abierta en la cual se desarrollaría la reacción catalítica, pudiendo así acceder a una mayor cantidad de centros metálicos de indio, frente a la interacción superficial de los materiales precedentes. Todo este conjunto de estudios asentaron paulatinamente evidencias a favor del empleo del metal indio y de la estabilidad general de sus materiales tipo MOF. En busca de una Química más sustentable, los materiales **InPF-6** a **10**, contruidos mediante el ácido *difénico* (H<sub>2</sub>dp) o el ácido 4,4'-*difenilmetanodicarboxílico* (H<sub>2</sub>dpmdda), fueron examinados como catalizadores de la reacción de cianosililación del benzaldehído a temperatura ambiente y sin recurrir a disolventes como medio.<sup>118</sup>

Sin embargo, materiales de gran relevancia se obtendrían posteriormente empleando el ácido H<sub>2</sub>hfipbb. Entre 2014 y 2015 se publicaron varios MOFs, **InPF-12** a **15**, sintetizados con el metal indio,<sup>119</sup> y una familia de tipo solución sólida, denominados **InGaPF**, resultantes de un amplio rango de combinaciones entre indio y galio.<sup>120</sup> Los experimentos mostraron aspectos sorprendentes de estos últimos: los compuestos constituidos por más de un metal en posiciones cristalográficas equivalentes permitieron ajustar su actividad catalítica en virtud de la relación de los iones metálicos. Las figuras 2.3 y 2.4 ilustran sobre tales compuestos y los resultados catalíticos del estudio.

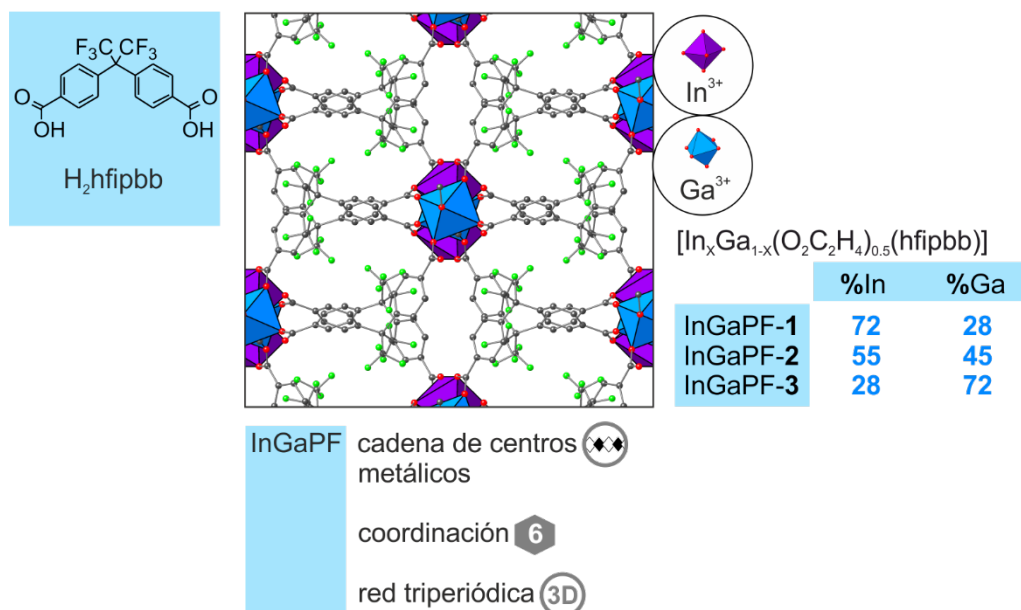
<sup>117</sup> Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2007). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76.

<sup>118</sup> Platero-Prats, A. E., Bernini, M. C., Medina, M. E., López-Torres, E., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á., Snejko, N. (2011). Three novel indium MOFs derived from diphenic acid: synthesis, crystal structures and supramolecular chemistry. *CrystEngComm*, 13(15), 4965-4972. Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2013). Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cianosilylation reaction. *CrystEngComm*, 15(45), 9562-9571.

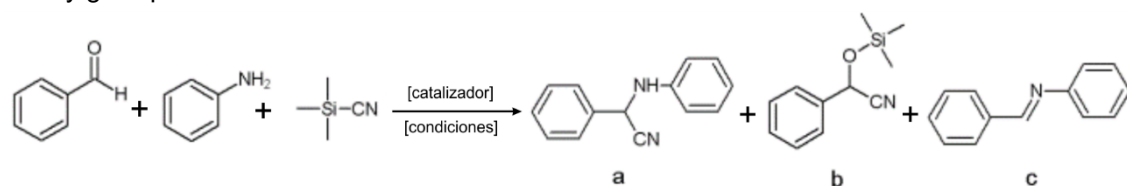
<sup>119</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure-catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cianosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065.

<sup>120</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2015). Tunable catalytic activity of solid solution metal-organic frameworks in one-pot multicomponent reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6132-6135.





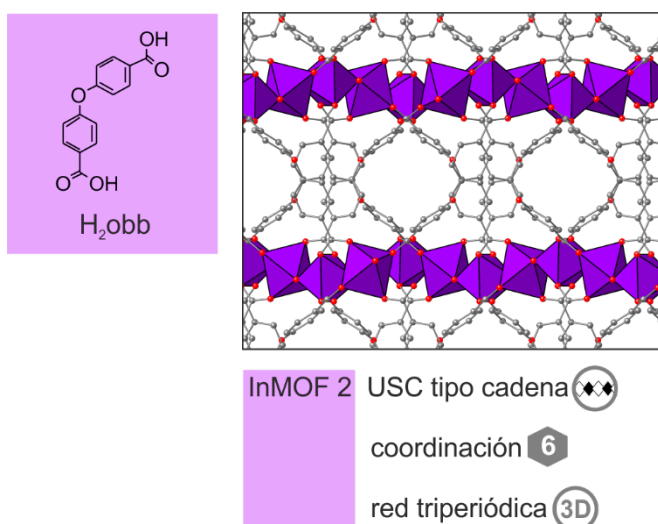
**Figura 2.3.** Representación gráfica de los materiales de la familia **InGaPF**. A la derecha, la tabla expresa los diferentes ejemplos publicados de la solución sólida, según las cantidades de indio y galio presentes en la estructura.



	tiempo (h)	Selectividad (%)			TON
		a	b	c	
InGaPF-1	96	64			64
InGaPF-2	1,33	91			91
InGaPF-3	0,33	96			96
GaPF-1	0,08-8		99		
InPF-11β	0,17-8			99	
[In + Ga]	1	99			99

**Figura 2.4.** En primer lugar, se muestra la reacción de Strecker junto a los principales compuestos resultantes de la misma. La letra asignada a cada uno equivale a aquella presente en cada columna de la tabla propuesta. Tanto la reacción de Strecker como el análisis y la explicación e interpretación de los datos catalíticos aquí mostrados, y a partir de los cuales este trabajo se desarrolla, se aclaran en detalle a lo largo de esta memoria, por lo que esta ilustración no constituye más que una introducción. Las condiciones de reacción fijadas en la publicación consistieron en: benzaldehído (0,001 mol), anilina (0,001 mol) y trimetilsilil cianuro (0,001 mol), 1 mol% de catalizador, a temperatura de 25 °C, sin disolvente, y atmósfera inerte. Los resultados expuestos, tomados del trabajo, se midieron mediante cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear de protón.

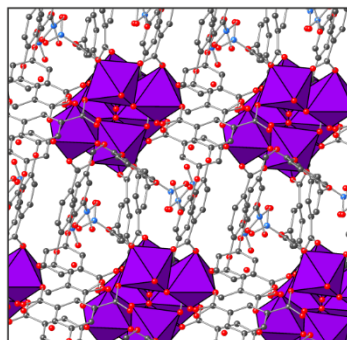
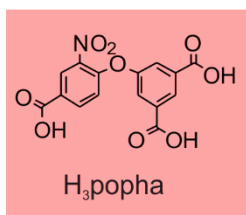
Una última familia de materiales **InPF-16** a **21** sintetizados con el ácido 4-carboxi-2-nitrofenoxi-isoftálico ( $H_3poha$ ) se publicó en 2016.<sup>121</sup> Las estructuras presentan diferencias en el entorno de coordinación del indio, lo que influye de forma determinante en su actividad catalítica. Los resultados mostraron que algunas RMC, como la de Ugi, requieren de una activación simultánea de los sustratos mediante la presencia tanto de bases como de ácidos de Lewis. La reacción de Strecker ha sido objeto de estudio para evaluar la actividad catalítica de materiales de indio por otros grupos de investigación. Así, los casos de **InMOF-1** e **InMOF-2** mostraron un rendimiento total tras cuatro días del 47 y del 99%, respectivamente.<sup>122</sup> Las figuras 2.5 y 2.6 permiten hacerse una idea de las estructuras de los materiales mencionados en este párrafo.



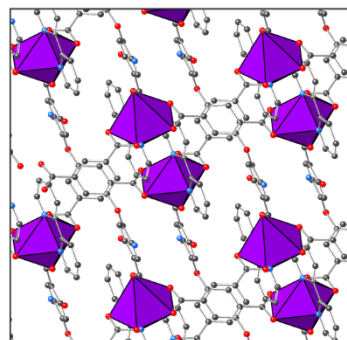
**Figura 2.5.** Representación gráfica del material **InMOF-2**,  $[In_2(obb)_2][(CH_3)_2NH_2^+]_2(DMF)_4(H_2O)_3]$ ; junto a sus características cristaloquímicas más destacadas. El lector debe fijarse en la porosidad formada por la disposición de los conectores orgánicos, pues se hablará de ello más adelante a la hora de inferir posibles mecanismos por los que se produce la actividad catalítica y la interacción con los reactivos.

<sup>121</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry–A European Journal*, 22(19), 6654-6665.

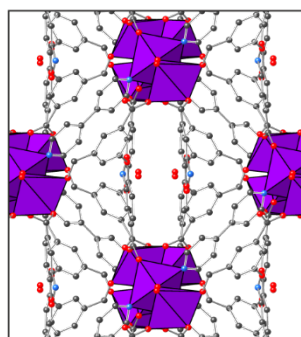
<sup>122</sup> Xia, J., Xu, J., Fan, Y., Song, T., Wang, L., Zheng, J. (2014). Indium Metal–Organic Frameworks as High-Performance Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Amino Acid Derivatives. *Inorganic chemistry*, 53(19), 10024-10026.



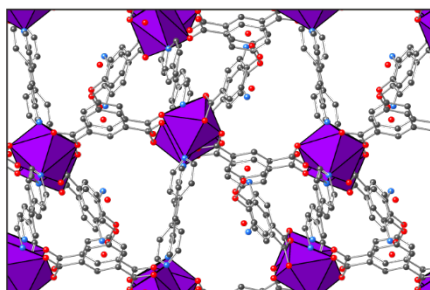
**InPF-16** USC múltiple   
 coordinación 6   
 red triperiódica



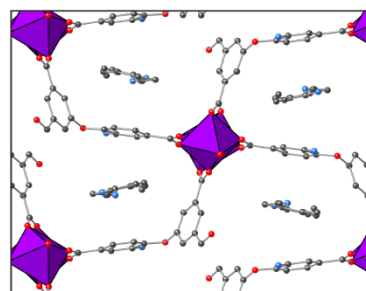
**InPF-17** centros metálicos monoméricos   
 coordinación 7   
 red biperiódica



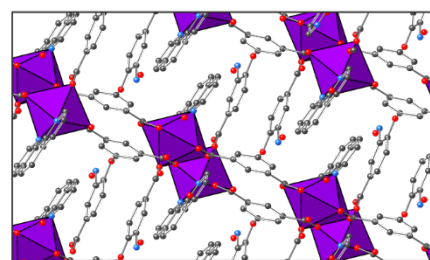
**InPF-18** USC tipo cadena   
 coordinación 6   
 red triperiódica



**InPF-19** centros metálicos monoméricos   
 coordinación 8   
 red triperiódica



**InPF-20** USC tipo cadena   
 coordinación 6   
 red triperiódica



**InPF-21<sub>α</sub>** centros metálicos monoméricos   
 coordinación 8   
 red biperiódica

**Figura 2.6.** Representación gráfica de los materiales **InPF-16**, [In<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(popha)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]; **InPF-17**, [In(popha)(2,2'-bipy)]; **InPF-18**, [In<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>(popha)<sub>2</sub>(4,4'-bipy)]; **InPF-19**, [In<sub>2</sub>(popha)<sub>2</sub>(4,4'-bipy)<sub>2</sub>]; **InPF-20**, [In(OH)(Hpoph)<sub>2</sub>·0.5(1,7-phen)]; e **InPF-21<sub>α</sub>**, [In(popha)(1,10-phen)]; junto a sus principales características cristaloquímicas. Por claridad, se omiten las moléculas de agua.

## 2.2 Supuestos auxiliares (SA) y contexto experimental

La literatura científica fundamenta habitualmente el interés por el metal indio en sus propiedades, próximas a ciertos metales de transición pero con características únicas. Su situación en la tabla periódica es interesante. Es cercano a elementos complejos, tóxicos y pesados sin compartir estas características. Sin duda, su estrecha vinculación geoquímica con el zinc invita a en muchas ocasiones a emplear ambos en usos similares.<sup>123</sup>

### *Supuesto auxiliar primero (SA<sub>1</sub>)*

Tal y como se ha expuesto en la parte primera de esta memoria, desde mediados de los años 1990 el interés por este metal *principal* creció de forma destacada en la investigación impulsado por intereses políticos y estratégicos.<sup>124</sup> Estudios iniciales lo convirtieron en las últimas décadas en protagonista de diversas aplicaciones (semiconductores y LEDs). Su estabilidad, y en consecuencia, su reciclabilidad constituyen razones de peso para abordar su estudio. Además, su baja toxicidad simplifica enormemente el trabajo,<sup>125</sup> si bien es cierto que su precio alcanza valores considerablemente altos, y se encuentra significativamente restringido.<sup>126</sup> Por lo tanto, no ha destacado nunca tanto en el ámbito científico, como sí en el mundo industrial y en el marco de las políticas estratégicas de multitud de estados. En esta memoria su interesante Química de coordinación y sus propiedades como ácido de Lewis constituyen los pilares fundamentales. Gracias a dichas características, los materiales tipo MOF de indio catalizarían reacciones en que se requiere de la creación de enlaces carbono-nitrógeno, permite

---

<sup>123</sup> Cintas, P. (1995). Synthetic organoindium chemistry: what makes indium so appealing?. *Synlett*, 1995(11), 1087-1096.

<sup>124</sup> (a) Choi, C. H., Eun, J., Cao, J., Lee, S., Zhao, F. (2018). Global strategic level supply planning of materials critical to clean energy technologies—A case study on indium. *Energy*, 147, 950-964. (b) Koning, A., Kleijn, R., Huppes, G., Sprecher, B., van Engelen, G., & Tukker, A. (2018). Metal supply constraints for a low-carbon economy?. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 202-208. (c) Rabe, W., Kostka, G., Stegen, K. S. (2017). China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries?. *Energy Policy*, 101, 692-699.

<sup>125</sup> White, S. J. O., Shine, J. P. (2016). Exposure potential and health impacts of indium and gallium, metals critical to emerging electronics and energy technologies. *Current environmental health reports*, 3(4), 459-467.

<sup>126</sup> Choi, C. H., Cao, J., Zhao, F. (2016). System dynamics modeling of indium material flows under wide deployment of clean energy technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 59-71. Werner, T. T., Mudd, G. M., Jowitt, S. M. (2017). The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews*, 86, 939-956.

adecuadamente trabajar con un amplio rango de posibles grupos funcionales involucrados en la reacción (entre otros ácidos, aldehídos o aminas, que incluyen oxígeno y ázoe).<sup>127</sup> Este aspecto, establecido y aceptado globalmente por la comunidad científica mediante estudios empírico-teóricos y la publicación de multitud de contenido aplicado, constituye el supuesto auxiliar (abreviado de ahora en adelante como **SA**) más destacado del presente trabajo y, por tanto, un elemento que se toma como punto de partida y que no será objeto de cuestionamientos por parte de esta memoria. El **SA<sub>1</sub>** abarca lo explicado, la acidez de Lewis del metal indio, y que dicha propiedad permitirá entender mejor los procesos por los que el metal interacciona a lo largo de las reacciones catalíticas..

#### *Supuesto auxiliar segundo (SA<sub>2</sub>)*

Sin embargo, incluir el catión indio en la estructura ocasiona limitaciones y cambios en su comportamiento ácido. La actividad de una sal en disolución es diferente a la de un metal encapsulado en una estructura cristalina tridimensional. La creación de enlaces covalentes entorno al catión y la síntesis de estructuras no solubles aporta sencillez en el proceso catalítico, al volverlo heterogéneo, y ventajas en cuanto a estabilidad y reciclaje.<sup>128</sup> Sin embargo, esta circunstancia obliga a considerar que la actividad del metal indio es diferente. Este hecho constituye el segundo supuesto auxiliar de este trabajo, **SA<sub>2</sub>**.

#### *Supuesto auxiliar tercero (SA<sub>3</sub>)*

No se encuentran en la literatura estudios cristaloquímicos en profundidad sobre la influencia del entorno de coordinación y la acidez de Lewis en materiales tipo MOF. Sí, en cambio, se han analizado propiedades ácidas y

---

<sup>127</sup> (a) Li, C. J., Chan, T. H. (1999). Organic syntheses using indium-mediated and catalyzed reactions in aqueous media. *Tetrahedron*, 55(37), 11149-11176. (b) Chauhan, K. K., Frost, C. G. (2000). Advances in indium-catalysed organic synthesis. *Journal of the Chemical Society*, 1(18), 3015-3019. Nair, V., Ros, S., Jayan, C. N., & Pillai, B. S. (2004). Indium-and gallium-mediated carbon-carbon bond-forming reactions in organic synthesis. *Tetrahedron*, 9(60), 1959-1982. (d) Auge, J., Lubin-Germain, N., Uziel, J. (2007). Recent advances in indium-promoted organic reactions. *Synthesis*, 2007(12), 1739-1764.

<sup>128</sup> Xu, W., Thapa, K. B., Ju, Q., Fang, Z., Huang, W. (2018). Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 199-232.

básicas de Brønsted en MOFs.<sup>129</sup> Hasta ahora, se ha observado que altos entornos de coordinación limitan la accesibilidad al metal como centro activo. En el caso del metal indio, esto ocurriría en situaciones con entornos octacoordinados. A priori, números de coordinación tales como 6 ó 7 pudieran ser más propicios. Todo ello está también relacionado con la periodicidad de la estructura resultante: armazones tridimensionales compactos pueden dificultar las interacciones entre los centros metálicos y los sustratos ya que la reacción catalítica tiene lugar en la superficie y los sustratos de la reacción catalítica, mientras que estructuras porosas o laminares presentan un escenario, en ese sentido, aparentemente más favorable.

Además del entorno del catión, este debe estar accesible. Los centros activos, tanto ácidos como básicos, si los hubiere, entran en contacto con enlaces concretos en cada molécula para propiciar su interacción y la obtención de un nuevo producto. Esta propiedad está condicionada por la topología, la disposición espacial de las USC de los materiales y la presencia de grupos funcionales determinados en los conectores orgánicos. La combinación geométrica de todos estos elementos fundamenta la accesibilidad como un supuesto fundamental (**SA<sub>3</sub>**).

#### *Supuesto auxiliar cuarto (**SA<sub>4</sub>**)*

Finalmente, las reacciones químicas protagonistas de esta memoria responden a mecanismos planteados en la literatura en que los ácidos de Lewis desempeñan un papel fundamental. Tanto la reacción de Strecker como la de Ugi cumplen con estos supuestos, permitiendo utilizar los materiales tipo MOF de indio como catalizadores de las mismas<sup>130</sup> (**SA<sub>4</sub>**).

El mecanismo de la reacción de Strecker<sup>131</sup> suele implicar primero la condensación de la amina junto al aldehído para formar una imina. Posteriormente, el grupo ciano actúa como nucleófilo, interactúa con el carbono central del intermedio mencionado y genera un producto denominado  $\alpha$ -aminonitrilo. La hidrolización del mismo podría propiciar la formación del

---

<sup>129</sup> Jiang, J., Yaghi, O. M. (2015). Brønsted acidity in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 115(14), 6966-6997.

<sup>130</sup> Hu, Z., Zhao, D. (2017). Metal–organic frameworks with Lewis acidity: synthesis, characterization, and catalytic applications. *CrystEngComm*, 19(29), 4066-4081.

<sup>131</sup> Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45.

correspondiente aminoácido. En cuanto a la reacción de Ugi,<sup>132</sup> primero se forma la imina, con la que interactúa el ácido carboxílico antes de entrar en juego el isocianuro nucleófilo. Finalmente, tras una reorganización, conocida como de Mumm, la secuencia se vuelve irreversible, obteniéndose el producto final.

Los supuestos recogidos en este apartado constituyen aspectos fundamentales para el desarrollo del planteamiento, el diseño del trabajo y la realización de los experimentos. Sin embargo, otros supuestos no mencionados vinculados al marco teórico cristalográfico y químico quedan implícitos. Existe además una cláusula de tipo *ceteris paribus* (**SA<sub>c</sub>**) de consideración obligada en el marco de la presente investigación, sin duda, de carácter interferible y no determinista.

## 2.3 Hipótesis (H), predicciones (P) e implicaciones contrastadoras<sup>133</sup>

### *Condición experimental primera (Ĉ<sub>1</sub>)*

A partir de los supuestos enunciados en el apartado anterior quedan fundamentadas las bases del trabajo presente. Sin embargo, ello no justifica la elección del metal indio. En el contexto de la ciencia actual, pocos estudios han iniciado un camino con el fin de entender y conocer el funcionamiento de los materiales tipo MOF sintetizados con este metal. La inmensa mayoría de las publicaciones científicas se limitan a la síntesis y a la aplicación del material, pero en muchos casos no se encuentran detalles de la optimización de dicho proceso, pudiendo encontrar el origen de dicho fenómeno en las políticas científicas, que ponen su acento en la cantidad y el número de publicaciones. Pero, sin lugar a dudas, científicamente, el trasfondo del grupo de investigación *Materiales multifuncionales y supramoleculares* en que se desarrolla este trabajo aporta un conocimiento muy valioso que puede, al menos, sentar las bases de una investigación que verá importantes avances y una mayor profundización en etapas posteriores. En esta memoria, el uso del metal indio constituye una condición experimental de partida (Ĉ<sub>1</sub>).

---

<sup>132</sup> Ugi, I. (1962). The  $\alpha$ -addition of immonium ions and anions to isonitriles accompanied by secondary reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(1), 8-21.

<sup>133</sup> Las expresiones utilizadas se basa en la terminología propuesta por Carl Hempel: Hempel, C. (2003). *Filosofía de la ciencia natural* (Filosofía y pensamiento 125). Madrid, España: Alianza Editorial.

Las condiciones establecidas para el desarrollo experimental están pensadas con el fin de permitir que las conclusiones puedan tener una buena capacidad de integración teórica, cualidad especialmente valiosa en la ciencia contemporánea, sin presuponer *a priori* en absoluto veracidad o falsedad. Por ello, tomar como referencia las condiciones experimentales del trabajo previo del grupo y de otras aportaciones globales publicadas constituye un planteamiento previo de gran interés.

#### *Condición experimental segunda (Ĉ<sub>2</sub>)*

El diseño cristalológico del material implica seleccionar el conector orgánico y realizar la síntesis en aquellas condiciones optimizadas que permitan su obtención con la máxima pureza. La síntesis de tipo solvotermal, explicada con detenimiento en la parte cuarta de esta memoria, y el ajuste de sus parámetros para que el experimento resulte eficaz, es decir, obtención de una única fase cristalina y con un rendimiento suficientemente alto para su posterior caracterización y aplicación, constituyen una condición experimental que permite, a su vez, su comparación con la enorme biblioteca de materiales publicados (Ĉ<sub>2</sub>).

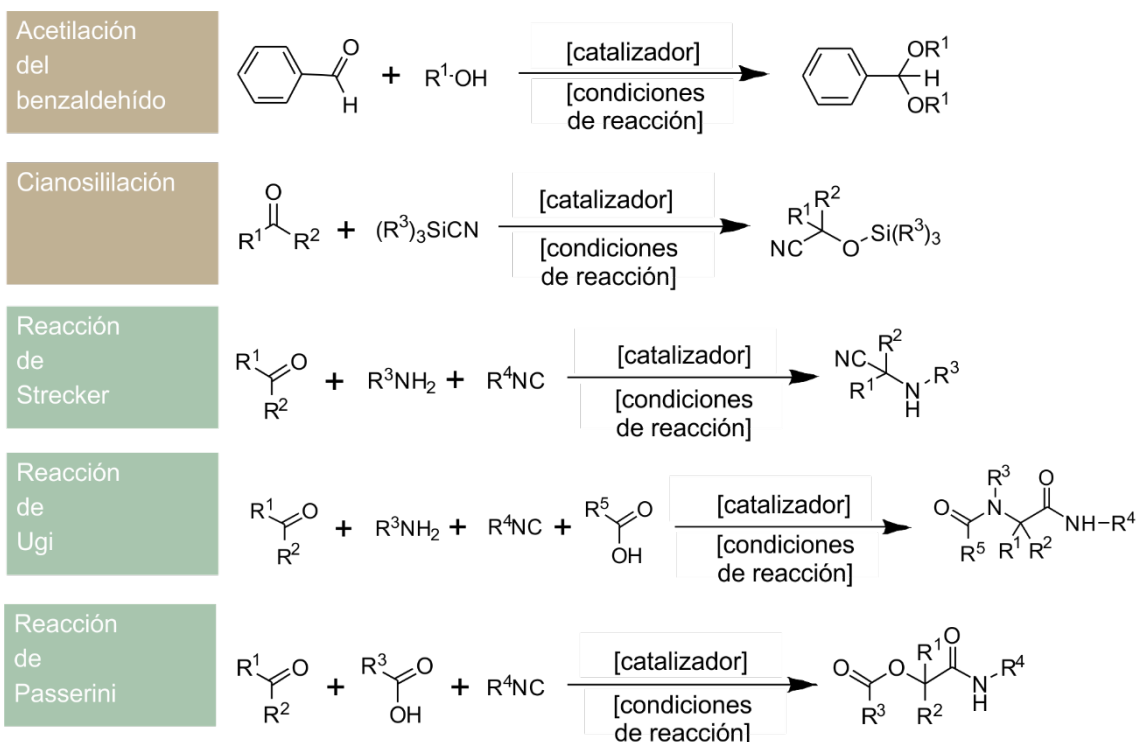
#### *Condición experimental tercera (Ĉ<sub>3</sub>)*

En cuanto al desarrollo de los estudios catalíticos, la tabla a continuación (tabla 2.1) muestra las condiciones bajo las cuales se han desarrollado diferentes reacciones mediante el empleo de catalizadores tipo MOF de indio en el grupo *Materiales multifuncionales y supramoleculares*, e incluyendo el material InMOF-2.<sup>134</sup> Previamente, el esquema 2.1 muestra las reacciones mencionadas en la tabla, junto a su identificación.

---

<sup>134</sup> Xia, J., Xu, J., Fan, Y., Song, T., Wang, L., Zheng, J. (2014). Indium Metal–Organic Frameworks as High-Performance Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Amino Acid Derivatives. *Inorganic chemistry*, 53(19), 10024-10026.





**Esquema 2.1.** Reacciones químicas empleadas en los experimentos de evaluación de la actividad catalítica de materiales tipo MOF de indio, según la tabla precedente.

**Tabla 2.1.** Condiciones de reacción en los experimentos catalíticos de los materiales tipo MOF de indio valorados.

Núm.	Catalizador	Reacción	mol%	Disolvente	Temperatura
1	InPF-1 a -5	Acetilación del benzaldehído	10	Tetraclorometano	60/ 70 °C
2	InPF-1 a -8	Cianosililación	2,5	-	50/ 80 °C
3	InPF-11β	RMC Strecker	1	-	25 °C
4	InMOF-2	Strecker	50	Cloroformo	25 °C
5	InPF-16 a -20	RMC Ugi	1	Etanol	25 °C
6	InPF-16 a -20	RMC Passerini	1	-	25 °C

Como es posible observar en la tabla precedente, las condiciones de reacción establecidas han tendido paulatinamente a reducir las cantidades de catalizador y economizar energía y disolvente. Tales circunstancias serán tomadas en consideración para la realización del trabajo de laboratorio, con el fin de conseguir observaciones comparables: temperatura ambiente, atmósfera inerte, ausencia de disolvente o utilización eficiente del mismo y reducidas proporciones de catalizador ( $\dot{C}_3$ ).

Tras el establecimiento de estas tres primeras condiciones iniciales es preciso prestar atención a uno de los últimos trabajos realizados en el grupo<sup>135</sup> publicado poco antes del comienzo de este trabajo.<sup>120</sup> Este mostraba las siguientes observaciones en el uso de catalizadores para la reacción de Strecker (tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Tiempo de reacción y rendimientos de los catalizadores precursores de este texto, en el marco de la reacción de Strecker.

Catalizador	Tiempo y rendimiento	
	Benzaldehído	Acetofenona
InGaPF-1	96 h; 64 %	0.42 h; 50 %
InGaPF-2	1,3 h; 91 %	0.75 h; 67 %
InGaPF-3	0,3 h; 96 %	2 h; 80 %
InPF-11 $\beta$	0,17-8 h; 0 %; 99% de imina	0.67 h; 67 %

#### *Condición experimental cuarta ( $\dot{C}_4$ ) y quinta ( $\dot{C}_5$ ), y exposición*

Como era de esperar, los rendimientos en las reacciones donde se emplea acetofenona son inferiores frente a aquellas en las que se utiliza benzaldehído, ya que entre otras razones, la activación del carbono central de la cetona presenta mayores dificultades que en el caso del aldehído, donde solo se encuentra un protón en vez de un grupo CH<sub>3</sub>. Considerando que los

<sup>135</sup> Materiales Multifuncionales y Supramoleculares, sito en Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid: <https://wp.icmm.csic.es/ms-mm/> (último acceso 17/09/20).

catalizadores empleados poseen un tamaño de poro, menor que el volumen de las moléculas empleadas en la reacción catalítica, el acceso a los centros activos estaría limitado a la superficie. Por tanto, sería posible pensar que incrementar el número de centros activos accesibles, en base a los supuestos mencionados anteriormente, permitiría la obtención de un mayor porcentaje del producto deseado. En este sentido, la utilización de un material más poroso, capaz de cumplir con estas características ( $\dot{C}_4$ ) podría suponer un factor decisivo en la mejora de los rendimientos (**H**).

Con el fin de comprobar esta afirmación hipotética, la predicción esperada implica directamente un incremento de la actividad catalítica (**P**). Esta predicción puede ser corroborada directamente a partir de los datos de la observación experimental, es decir, la utilización del catalizador en las reacciones descritas y el análisis de los resultados obtenidos ( $\emptyset$ ) mediante la metodología descrita en la parte cuarta de esta memoria.

Mas en el marco de un planteamiento científico riguroso, la primera de las contrastaciones es absolutamente insuficiente. Si los resultados de la predicción se vieran confirmados, el planteamiento hipotético sería aceptado. Sin embargo, una contrastación eficiente precisa de alternativas, siempre propias del marco teórico en el que se realiza la investigación, que verifiquen crucialmente la hipótesis. Por ello, observaciones experimentales adicionales se proponen en esta memoria para este fin (entre otras posibles). Una quinta condición implica necesariamente la presencia de otras características (periodicidad bi- y tridimensional o modificaciones en la naturaleza de los centros activos) ( $\dot{C}_5$ ). Finalmente, el conjunto de los datos obtenidos sería integrado junto a los resultados previos con el fin de establecer las conclusiones propuestas.

## **2.4 Estructura y casos de estudio**

La consideración de todos los aspectos mencionados ha condicionado el desarrollo del trabajo y la elaboración de esta memoria. Así es posible integrar la base fundamental que constituyen los aspectos formativos e intelectuales con la práctica manual en el laboratorio bajo un planteamiento tradicional de rigor científico.

Tras las cuatro primeras partes en que se exponen criterios intelectuales, las definiciones estructurales, el contexto científico, las intenciones y la metodología, los siguientes capítulos tienen como objetivo desarrollar la contrastación de las ideas propuestas y analizar las observaciones que darán lugar a las conclusiones oportunas. El resultado global podría esquematizarse de la siguiente manera:

**H:** Planteamiento; **SA:** Supuestos auxiliares; **Ĉ:** Condiciones iniciales; **P:** Predicción; **Ø:** Observaciones.

- Prólogo *Contexto y fundamentos intelectuales de la investigación expuesta en la presente memoria.*
- Parte Primera *Contexto científico: introducción de la terminología elemental y de las definiciones básicas. Marco teórico y legal actual.*
- Parte Segunda *Exposición de los antecedentes inmediatos, los supuestos auxiliares, las condiciones de la experimentación, las predicciones y las observaciones implicadas en el planteamiento hipotético.*
- Parte Tercera *Metodología para la realización del trabajo experimental y la recogida de los datos.*
- Parte Cuarta ***H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-4</sub> → P***  
*Realización de un primer estudio de caso: material **InPF-110** y estudio de las propiedades cristaloquímicas y de su actividad catalítica. Datos y observaciones (Ø).*
- Parte Quinta ***no H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-3/5</sub> → probablemente no P***  
*Propuesta y realización de un segundo estudio de caso: materiales **InPF-50** e **InPF-51** y estudio de las propiedades cristaloquímicas y de su actividad catalítica. Datos y observaciones (Ø).*
- Parte Sexta ***no H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-3/5</sub> → probablemente no P***  
*Propuesta y realización de un tercer estudio de caso: material **InPF-60** y estudio de las propiedades*

*cristaloquímicas y de su actividad catalítica. Datos y observaciones ( $\emptyset$ ).*

- Parte Séptima *Integración teórica y empírica de los datos y las observaciones ( $\emptyset$ ) y comparación de las mismas con la literatura científica disponible.*
- Parte Octava *Conclusiones de la contrastación. Aceptación o rechazo del planteamiento hipotético (**H**) y formulaciones finales.*
- Epílogo *Conclusiones globales sobre la formación de la etapa doctoral a partir del trabajo realizado.*



## Parte Tercera

### Sobre la metodología y las técnicas empleadas en el trabajo experimental.

“Todos aquellos que estén obligados a permanecer muchas horas del día en un ambiente saturado por los rayos X observarán escrupulosamente al menos el reposo festivo y pasarán este día higiénicamente en el campo.”

Ignacio Schincaglia. *Elementos de técnica Röntgenológica*.<sup>136</sup>

Después de todo cuanto queda referido sobre el planteamiento y los objetivos manifestados en este trabajo, la exposición de la metodología constituye el paso previo a la muestra organizada de los resultados obtenidos y de su discusión. La puesta en práctica de diversas técnicas conlleva la asunción de determinados conocimientos que permitan desarrollar las mismas en el marco de una autonomía propia. En las páginas siguientes, los recursos empleados se explican con detenimiento.

El trabajo desde su planteamiento inicial hasta la conclusión implica una serie de etapas ordenadas y estructuradas en el tiempo. A la síntesis de un nuevo material le sigue la caracterización del mismo y el análisis de sus propiedades con el fin de llevar a cabo la aplicación deseada en las mejores condiciones. Sin embargo, el núcleo central de la labor desarrollada es eminentemente cristalográfico. La resolución de la estructura cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal es la columna vertebral tanto de los resultados aquí expuestos como desde la perspectiva formativa.

Los rayos X constituyen una herramienta clave con la que entender la investigación a lo largo del siglo XX. Wilhelm Röntgen, en el marco de sus indagaciones sobre los rayos catódicos, publica en 1895 en Alemania las primeras fotografías realizadas con una misteriosa radiación recién descubierta.<sup>137</sup> Poco tardarían otros países en hacerse eco de dichas novedades. En España, las primeras tesis doctorales que incorporan la técnica

---

<sup>136</sup> Ignacio Schincaglia (1919). *Elementos de técnica Röntgenológica*, (Ricardo Muñoz Carbonero, Trad.), Barcelona, España: Casa Editorial P. Salvat.

<sup>137</sup> (a) Röntgen, W. C. (1895). *Auf eine neue Art von Strahlen*, Wurtzburgo, Alemania: Universidad de Wurtzburgo. (b) Röntgen, W. C. (1896). On a new kind of rays. *Science*, 3(59), 227-231.

se presentan en 1897 en Madrid,<sup>138</sup> y un año después se abren en Barcelona y Madrid los primeros gabinetes médicos de Röntgenología.<sup>139</sup>

A partir de entonces, los inicios de la Cristalografía moderna son firmemente asentados por Max von Laue en 1912, al aplicar los rayos X a materiales cristalinos,<sup>140</sup> seguido por la archimencionada ley de Bragg de 1913, cuya famosa fórmula ( $n\lambda=2d \sin\theta$ ) se convierte en el pivote sobre el que se apoyarán las investigaciones posteriores.<sup>141</sup>

### 3.1 La síntesis de tipo hidrotermal<sup>142</sup>

La técnica hidrotermal remite a la creación de unas condiciones adecuadas en las que llevar a cabo el proceso de cristalización de un material. Habitualmente, a imitación de la naturaleza, el agua constituye el medio de reacción. Por otro lado, otras dos características son fundamentales: presión y temperatura. En el trabajo de laboratorio, la presión se genera al calentar el contenedor o reactor en el que se lleva a cabo la síntesis (aunque puede ser inducida mediante la inyección de gases), mientras que la temperatura se consigue introduciendo dicho contenedor en estufas u hornos en condiciones que, en este caso, han alcanzado los 220 °C.

Sobre la base expresada en el párrafo anterior, existe la opción de variar según las necesidades, el disolvente empleado. De esta forma, el agua puede pasar a un segundo plano a favor del etanol, el butanol, la dimetilformamida o un amplio abanico de disolventes orgánicos. Se denomina a este tipo de síntesis mediante el término *solvotermal*. El reactor en el que llevar a cabo las reacciones ha sido diseñado expresamente para ello. Un recipiente de Teflón es introducido en un autoclave diseñado para aguantar cierta presión

---

<sup>138</sup> Pombo y Sánchez, L. (1897). Rayos de Röntgen, sus aplicaciones a la medicina y a la cirugía: Tesis del Doctorado (Tesis doctoral), Madrid: Facultad de Medicina, Universidad Central de Madrid. Disponible en línea la versión digitalizada en la Biblioteca Digital Hispánica: <http://bdh.bne.es/bne/search/detalle/bdh0000097667>.

<sup>139</sup> Portolés Brasó, F. (2004). *Fotografía y radiología en la obra del Dr. César Comas Llabería* (Tesis doctoral). Barcelona, España: Universitat de Barcelona.

<sup>140</sup> Eckert, M. (2012). Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524(5), A83-A85.

<sup>141</sup> Perutz, M. F. (1990). How WL Bragg invented X-ray analysis. *Acta Crystallographica Section A*, 46(8), 633-643.

<sup>142</sup> Como se explicó en la parte segunda, se utiliza el concepto “síntesis solvotermal” de forma extensiva..



autogénica. Cuenta con mecanismos para liberar dicha presión en caso de necesidad y evitar explosiones. En la figura 3.1 puede observarse un ejemplo visual de los elementos mencionados.



**Figura 3.1.** Aspecto de un contenedor de teflón (en blanco, a la derecha), junto al autoclave en el que es posteriormente introducido, para permanecer el tiempo de síntesis en la estufa. El autoclave cuenta con diversos mecanismos de seguridad.

La síntesis hidrotermal constituye actualmente la opción más común de síntesis en el ámbito de los materiales tipo MOF de los que trata este trabajo, y es ampliamente común entre las redes de coordinación en general.<sup>143</sup> Ello se debe a diferentes factores, y no deja de constituir un método relativamente sencillo de llevar a cabo, pudiendo incorporar modificaciones con facilidad (añadiendo compuestos o disolventes a la síntesis, o modificando las cantidades) o, y no menos importante, constituyendo una forma potencialmente eficaz de obtener resultados con cierta rapidez cuando se conocen las condiciones, al permitir variar el rango de un determinado parámetro y realizar numerosas pruebas simultáneas.

El tiempo de síntesis se decide de forma empírica al observar el resultado a lo largo de la reacción y su evolución. Los procesos de optimización conllevan la modificación de la temperatura, el tiempo de calentamiento, el tiempo y el modo

<sup>143</sup> Esta afirmación se analizará en la parte octava de esta memoria. Puede consultarse también el trabajo sobre materiales tipo MOF de indio, galio y aluminio ya referenciado anteriormente: Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutiérrez-Puebla, E., Gándara, F., Snejko, N., & Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.

de llevar a cabo el enfriamiento, o la proporción de los reactivos. Durante este proceso de optimización es habitual la obtención de productos no deseados (como óxidos o hidróxidos metálicos) o de diferentes fases cristalinas de un material que obligan a ajustar los parámetros hasta conseguir el mayor rendimiento posible únicamente del objetivo deseado.

Todos los materiales presentados en este trabajo han sido sintetizados mediante esta técnica. Los reactivos han sido adquiridos a partir de empresas suministradoras sin llevar a cabo ninguna purificación posterior. En una circunstancia común, se introduce en el recipiente de Teflón los reactivos (sal metálica y ligando orgánico) junto a los disolventes. El recipiente es embutido en el autoclave y oportunamente cerrado. Posteriormente, se deposita en el interior de la estufa el tiempo y la temperatura estipulados y se deja enfriar a temperatura ambiente. El contenido es filtrado y lavado para ser finalmente caracterizado.

En algunos casos se han realizado pruebas mediante el empleo del microondas como forma de sintetizar materiales. En este caso, la diferencia con respecto al método hidrotermal es la fuente de energía y calor. Las microondas implican una dinámica diferente, principalmente en las velocidades de calentamiento, por lo que no es posible un trasvase directo de las condiciones entre ambos métodos. El microondas a disposición del grupo de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid corresponde a un equipo *Anton Par Microwave 300*.

### **3.2 Técnicas de caracterización**

El conjunto de materiales, compuestos y MOFs obtenidos ha sido caracterizado utilizando un amplio abanico de técnicas con el fin de determinar con fidelidad su composición, la estabilidad térmica, la estructura cristalina o la pureza. En primer lugar, se especifican las técnicas generales, enfocadas a conocer el comportamiento de los materiales y confirmar las características esperadas. En segundo lugar, las técnicas estructurales mediante el uso de rayos x permiten crear modelos aceptables de la estructura interna.

## *Técnicas generales*

- *Análisis elemental (AE)*

La composición orgánica tanto de los materiales sintetizados como de los diversos compuestos orgánicos estudiados se ha contrastado mediante esta técnica a través del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid. Una cantidad determinada de masa se ha pesado mediante una báscula *Mettler-Toledo XP6*. A continuación, el carbono, el nitrógeno y el hidrógeno eran cuantificados mediante un equipo *CNH Perkin Elmer 2400*. Posteriormente, los valores teóricos esperados se comparan con los obtenidos para establecer la pureza y considerar el material apto para usos posteriores.

- *Espectroscopía Infrarroja (IR)*

Los espectros de transmitancia y absorbancia de radiación infrarroja para cada material se han obtenido gracias al servicio del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, a partir de pastillas elaboradas con bromuro potásico, y con un rango de medida de entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  mediante un equipo *Nicolet FT-IR 20SXC*.

- *Análisis termogravimétrico (TGA)*

La estabilidad estructural frente a la temperatura se determinó mediante un equipo *TA Instruments SDT Q600*, disponible en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Las medidas se llevaron a cabo entre los 25 y los 800 °C, en flujo constante de 10 mL por minuto de nitrógeno o aire.

- *Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*

Cuando es necesario la determinación del contenido de elementos metálicos de un material se solicitó un análisis realizado mediante un equipo *Perkin Elmer Optima 2100 DV* disponible en la Universidad Autónoma de Madrid.

- *Análisis de adsorción de Nitrógeno*

Las medidas de adsorción / desorción de nitrógeno y la determinación de las superficies específicas a través de los modelos conocidos como de Langmuir y BET (teoría Brunauer, Emmett and Teller theory) fueron realizadas en un equipo *AUTOSORB-1* de *Quantachrome Instruments* a una temperatura de 77K y un rango de presión relativa de entre  $10^{-3}$  y 1.

- *Microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDX)*

Las muestras, su microestructura y la composición y ratios químicos fueron analizados mediante microscopio electrónico de barrido. El equipo utilizado consiste en un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Analysis*; SEM-EDX) *HITACHI S-3000N OK SEM* con un haz de electrones incidente de 20 keV.

- *Cromatografía de Gases - Masas (GC-MS)*

La cromatografía de gases se ha empleado en el análisis de los resultados de reacciones catalíticas y en la comprobación de la pureza de los reactivos. El laboratorio dispone de un equipo *KONIK HRGC 40000B* equipado con un detector de masas *KONIK Quadrupole MSQ12* y una columna *Agilent J&W GC DB-5* de 30m x 0.25mm, 0.25  $\mu$ m. En primer lugar, las muestras tomadas durante las reacciones catalíticas son disueltas en algún disolvente común (etanol o diclorometano habitualmente). A continuación, la muestra es inyectada en el equipo, donde es inmediatamente gasificada y posteriormente analizada mediante la separación de sus componentes según las interacciones con la fase estacionaria de la columna y el gas helio como fase móvil.

Finalmente, los componentes, según su peso y su interacción, sufrirán un tiempo de retención característico. El detector de masas asignará el valor total de la masa del compuesto y su fragmentación característica.

- *Resonancia Magnética Nuclear (NMR)*

La técnica de resonancia magnética nuclear ha sido protagonista en el análisis de los productos obtenidos en las reacciones catalíticas multicomponente. Cuando el producto final es sólido y presenta un peso molecular superior a los 300g/mol, la técnica de cromatografía anteriormente descrita resulta inadecuada. Entre 5 y 10 mg se son disueltos en un disolvente deuterado e introducido en un tubo propio del equipo. Se dispone de dos equipos: *Brucker Spectrospin 300 Ultrashield* y *Brucker AMX-300* en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid y en la Universidad Autónoma de Madrid respectivamente. Mediante los espectros de protón o carbono ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) los átomos de hidrógeno y carbono son identificados de acuerdo a su posición, sus átomos más próximos y sus interacciones con la radiación electromagnética.

- *Medidas de masa exacta (ME)*

Las medidas de masa exacta se han empleado para confirmar la presencia de una composición isotópica conocida. Se han utilizado dos equipos: *ABSciex QSTAR* mediante “Electrospray ionization” (ESI), y *VARIAN AutoSpec* mediante “Fast Atom Bombardement” (FAB). Ambos equipos están disponibles en la Universidad Autónoma de Madrid

### **3.3 Técnicas de resolución estructural**

#### *Difracción de rayos X de monocristal (Single-Crystal X-Ray Diffraction Technique SCXRD)*

La técnica de difracción de rayos X de monocristal requiere de la obtención de cristales con unas dimensiones mínimas que permitan la medida de las intensidades de las reflexiones difractadas con suficiente precisión. Estas

medidas mínimas vendrán impuestas por el tipo de fuente de rayos x empleada, y del poder difractor del especimen. Si las dimensiones de los cristales obtenidos no son adecuadas, el experimento puede resultar fácilmente fallido. Por todo ello, es necesaria la realización de síntesis focalizadas en el crecimiento de cristales aptos, lo cual no es siempre compatible con la síntesis del material puro. En muchas ocasiones, ambos caminos difieren al llevarse a cabo, ya que las condiciones óptimas de nucleación no son siempre fácilmente predichas. Además, las tasas rápidas de crecimiento cristalino suelen ir acompañadas de incremento en el número de defectos estructurales, mientras que promover la nucleación favorece la aparición de una mayor cantidad de cristales de menor tamaño o agregados.

La técnica SCXRD cubre un conjunto de pasos que engloban aspectos físicos y computacionales. Primero, es necesaria la selección y preparación de los cristales apropiados. En este paso se requiere del uso de un microscopio polarizado. Al ser atravesados por luz polarizada, los materiales cristalinos muestran unos colores de interferencia asociados al retardo entre los rayos lento y rápido y la birrefringencia. Esto no solo facilita la diferenciación con respecto al material amorfo y no cristalino, sino que permite obtener información asociada a la estructura y a la composición. Los cristales seleccionados deben, en lo posible, carecer de defectos, ya que su calidad está directamente relacionada con la calidad de los datos de la posterior recogida.

Tras escoger el cristal apropiado, mediante el uso de aceite, pegamento o resinas de tipo *epoxi*, la muestra se coloca en un portamuestras metálico cuya base está preparada para colocarse en el goniómetro. El aceite o la resina pueden variar según las necesidades del experimento, como en el caso de temperaturas bajas. Posteriormente el cristal es centrado frente al haz de rayos x, evitando que cualquier combinación de ángulos del goniómetro desplace a la muestra de su eje central.

En segundo lugar, es necesario determinar los parámetros de la celdilla unidad y asignar la simetría al cristal según las 14 redes de Bravais. Tras comprobar que no hay signos de maclado o de defectos cristalinos, se estipula un tiempo ideal de exposición con el fin de obtener un patrón de difracción de la mayor calidad posible. Para todo ello, se realiza una recogida preliminar que permite escoger los parámetros finales (distancia del detector, ángulos de exposición de la muestra y resolución de los datos).

Esta recogida breve proporciona datos suficientes para el cálculo de la celdilla unidad, el sistema cristalino y una matriz de orientación de 3x3 que incluye los ejes del espacio recíproco en las tres direcciones del sistema axial del goniómetro. Este paso se realiza llevando a cabo el indexado de los datos mediante los programas adecuados que vinculan los picos de difracción mediante cálculos vectoriales. Dependiendo de la orientación de la matriz, se diseñará una estrategia de recogida basada en la simetría de la muestra (según sea necesario recoger los datos del conjunto de la esfera del espacio recíproco o solo de un hemisferio o un cuadrante). Habitualmente, es necesario realizar modificaciones manuales a lo propuesto por los programas informáticos para incrementar la calidad de los datos. Finalmente, el usuario ha de indicar los tiempos asociados a cada imagen, la temperatura del experimento, y los ángulos máximos y mínimos de la recogida. Cuando el experimento comienza, su duración puede variar considerablemente desde las pocas horas de un material cúbico o hexagonal a los varios días de un cristal triclínico.

En tercer lugar, tras la recogida, el usuario debe realizar un acercamiento visual a los datos con el fin de comprobar el correcto desarrollo del experimento y descartar la presencia de señales extrañas o no deseadas (como la aparición de picos de difracción de hielo que pudiera haberse creado sobre la muestra, en caso de recoger a bajas temperatura). De nuevo, con la totalidad de los datos, se recalculan los parámetros de celdilla y se realiza una integración, seguido de una serie de correcciones semiempíricas de absorción. Con todo ello, se obtienen los parámetros finales junto a los denominados factores de estructura  $F_{hkl}$ .

$$F(HKL) = \sum_{j=1}^{\text{átomos}} f_j \exp[2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Considerando que la densidad electrónica de cada átomo está relacionada con los factores de estructura y sus intensidades, una vez asignadas las fases el patrón de difracción puede convertirse en el espacio real teniendo en cuenta que constituye una imagen del espacio recíproco.

$$I_{hkl} = |F(hkl)|^2 \cdot LP \cdot A$$

Finalmente, mediante el análisis de las condiciones de reflexión (con el uso del programa XPREP),<sup>144</sup> se obtienen los grupos espaciales posibles (o unívocos) que permiten la resolución de la estructura. En este trabajo se han utilizado principalmente dos métodos: directos y de Patterson, empleando el programa informático SHELX.<sup>145</sup> El modelo final estará acompañado de un factor de acuerdo, cuyo valor correlaciona los factores de estructura observados con los factores de estructura calculados de la estructura propuesta. Cuando más próximo sea a cero, mayor acuerdo se encuentra entre estos dos conjuntos. Tras refinar los datos, diversos programas permiten el análisis de la estructura y su representación gráfica.

El equipo utilizado en este trabajo consiste en un difractómetro *Brucker Four circle kappa* con una microfuelle *Cu INCOATEC* en funcionamiento mediante los siguientes valores: 30W, 45 KV and 0.60 mA. La radiación generada corresponde a Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda$ = 1.54178 Å). El detector corresponde a un *VANTEC 500 microgap technology* de Brucker. El programa asociado *APEX3*<sup>146</sup> ha sido desarrollado por Brucker. Todos los materiales se analizaron por difracción de rayos x de monocristal.

#### *Difracción de rayos X de polvo (Powder X-Ray Diffraction technique - PXRD)*

El método de difracción de rayos X de polvo, diferente del explicado anteriormente, es el de mayor facilidad y simpleza a la hora de analizar una muestra con el fin de confirmar la presencia de un material o su nivel de pureza. El método se basa en el desorden aleatorio de los microcristales, permitiendo la difracción de los planos cristalográficos de la estructura y así obtener un difractograma característico para cada material. Estos difractogramas aportan una gran cantidad de información, como el análisis cuantitativo o cualitativo de la muestra, la presencia de diferentes fases o información sobre la celda unidad.

La difracción por el método de polvo es fácilmente accesible en cualquier centro de investigación o similar. Puede ser utilizado para la resolución de

---

<sup>144</sup> Bruker (2014). *XPREP (Version 2014/2)*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos de América.

<sup>145</sup> Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.

<sup>146</sup> Bruker (2016). *APEX3, SAINT and SADABS*, v.2016.9-0, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos de América.



estructuras, habitualmente en otros campos, como los propios de las zeolitas o los minerales, aunque para ello se requieren más conocimientos y combinación con otras técnicas, así como el empleo de métodos de refinamiento (como el método de Rietveld, por ejemplo). En este trabajo, se ha utilizado para evaluar la pureza, la evolución de la síntesis y la cristalinidad. Conociendo la estructura, se han generado patrones calculados que mediante comparación permiten asociar los patrones experimentales a la presencia de una fase o no y preparar el material para un uso posterior.

Los patrones experimentales se han obtenido mediante un equipo Bruker D8 diffractometer con una fuente de cobre operando a una potencia de 1600 W. Los patrones se han medido con un paso de 0,02° y un tiempo de exposición de medio segundo por paso. Habitualmente, el rango de recolección se ha situado entre los 2 y los 40 grados en una escala de 2θ.

#### *Programas informáticos para el estudio cristalográfico y topológico de las estructuras, y el diseño de las ilustraciones y los modelos*

Con el fin de resolver las estructuras y ajustar los datos recíprocamente con los modelos establecidos, se empleó OLEX2.<sup>147</sup> Posteriormente, para llevar a cabo el estudio topológico se llevó a cabo una formación en diversos programas informáticos. El más destacado, ToposPro,<sup>148</sup> permite realizar las simplificaciones según unos criterios fijados de forma previa y conocer la clasificación final de la estructura según sus propias bases de datos.<sup>149</sup>

Para la realización de modelos visuales e ilustraciones, se ha recurrido a *CrystalMaker*.<sup>150</sup> Su versatilidad permite mostrar los materiales mediante ilustraciones tridimensionales y destacar los aspectos importantes en cada ocasión a fin de facilitar la comprensión de los diversos conceptos e ideas.

---

<sup>147</sup> Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. (2009). OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341.

<sup>148</sup> Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 14(7), 3576-3586.

<sup>149</sup> (a) Blatov, V.A. (2007). Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets. *Acta crystallographica Section A*, 63, 329-343. (b) Blatov, V.A., Proserpio, D.M. (2009). Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets. *Acta Crystallographica Section A*, 65, 202-212.

<sup>150</sup> Palmer, D. C. (2014). *CrystalMaker*. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England.

Finalmente, para la contextualización de los datos obtenidos, el tratamiento de los mismos, y la búsqueda de información cristalográfica, se ha recurrido a los programas informáticos proporcionados por *The Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC).<sup>151</sup> Entre ellos se encuentran *ConQuest*, *Mercury* y *EnCifer*.

### 3.4 Metodología en las reacciones catalíticas

En el ámbito de las aplicaciones, muchos de los materiales tipo MOF tienen un gran potencial como catalizadores heterogéneos. Como se ha explicado previamente, para que las reacciones objeto de estudio puedan llevarse a cabo, es necesaria la participación de catalizadores ácidos de Lewis (tales como los elementos del grupo 13). Por lo tanto, se han escogido dos diferentes reacciones orgánicas que permiten evaluar y conocer su comportamiento: la reacción de Strecker y la reacción de Ugi.

Para llevar a cabo los experimentos de actividad catalítica se determina el porcentaje molar de catalizador con respecto al total de reactivos que intervienen en la reacción. Según el material o el MOF involucrado, este porcentaje fluctúa desde los 0,25 hasta el 2 mol%. Las reacciones se llevan a cabo en un contenedor de vidrio tipo *Schlenk* en una atmósfera de nitrógeno, regulando la temperatura y las revoluciones por minuto del agitador magnético. En los casos en los que la reacción requiera de la adición de un disolvente como medio, se ha estudiado las proporciones adecuadas con el fin de obtener altos rendimientos.

Las reacciones se han llevado mediante el método sincrónico, añadiendo los reactivos de forma simultánea (lo que en inglés se conoce como *one-pot reaction*) y evitando la adición paulatina característica del conocido como método cascada. Las muestras que proporcionan los resultados se han obtenido directamente de la reacción y han sido analizadas mediante cromatografía de gases y/o resonancia magnética nuclear. El producto principal, considerado en este trabajo como "estándar", ha sido también

---

<sup>151</sup> (a) Groom, C. R., Allen, F. H. (2014). *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 662-671. (b) Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.

caracterizado mediante espectroscopía infrarroja y análisis de masas exactas. En ningún momento se ha realizado una búsqueda de las condiciones optimizadas para cada sustrato, sino que aquellas de la reacción estándar han sido aplicadas en la batería de reacciones asociada, en la cual se han evaluado las actividades catalíticas mediante otros reactivos con la presencia de los mismos grupos funcionales (compuestos cíclicos, lineales y aromáticos o con presencia de grupos sustituidos en los casos de la acetofenona, la anilina y el benzaldehído).

Cada reacción es explicada en detalle en su capítulo correspondiente junto a los catalizadores empleados.



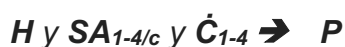
## Parte Cuarta

### Estudio de caso: De cómo diseñar y sintetizar el material MOF InPF-110, y del análisis de su comportamiento catalítico mediante la reacción multicomponente de Strecker.

“Mientras un árbol sea un árbol, puede, incluso, ser un monstruo de gran cabeza, con cien brazos, mil lenguas y una única pierna: no nos asustará en absoluto. Un árbol empezará a ser algo extraño, algo misterioso, sólo en tanto se parezca a nosotros. Cuando un árbol realmente parece un hombre se nos aflojan las rodillas. Y cuando todo el universo parece un hombre nos caemos de bruces.”

Gilbert Keith Chesterton. *La Ciencia y los salvajes*<sup>152</sup>

Mediante el presente estudio de caso, se dará noticia de las observaciones experimentales realizadas en el marco de la primera de las contrastaciones, es decir:



De esta forma, la constatación empírica o no de la predicción (**P**) vendrá determinada por los resultados de dichas observaciones, y ello constituirá el contenido final a partir del cual extraer las conclusiones, de cuya implicación depende el enunciado. En este caso, se precisa del diseño de un material tipo MOF poroso, cuyos centros activos sean accesibles a los sustratos de la reacción catalítica, con el fin de maximizar la superficie expuesta y mejorar los rendimientos del producto final deseado (esto es, la condición inicial  $\dot{C}_4$ ). Finalmente, se propondrá un mecanismo que explique el desarrollo de la RMC (Reacción Multi-Componente) y la participación del material tipo MOF.

---

<sup>152</sup> Chesterton, G.K. (2017). *Ensayos escogidos*. (M. Temprano García, Trad.). W. H. Auden (Ed.). Barcelona, España: Acantilado, p. 273.

## 4.1 Procesos de síntesis y diseño del material InPF-110

### *Antecedentes*

Tras el establecimiento del indio en el marco de las condiciones iniciales, es necesario determinar el compuesto orgánico con el que se procederá al diseño de la estructura. El ácido tricarboxílico H<sub>3</sub>btb reúne los requisitos necesarios tal y como se pudo observar a partir de publicaciones previas<sup>153</sup> en las que se persigue la obtención de una destacada superficie específica. Sus dimensiones (una media de 12 Å de separación medida en línea recta entre cada carboxilato), así como su rigidez, podrían aportar la estabilidad estructural necesaria. Precedentes previos destacados en aquel momento fueron los casos de los materiales de aluminio **MOF-519** y **MOF-520**.<sup>154</sup> Los experimentos resultaron exitosos al mostrar una capacidad de almacenamiento de metano a 80 bares de 279 y 231 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. En la misma línea, estudios de cristalización llevados a cabo en diversas universidades californianas dieron con el material **CPM-12**,<sup>155</sup> en el que se combinó el anión orgánico puente con otro de menor tamaño. Igualmente, en 2012 se presentó el MOF **ZJU-28**,<sup>156</sup> cuya porosidad sirvió de base para el estudio de diversas propiedades de óptica no lineal. Dos de estos materiales se representan gráficamente en la figura 4.1.

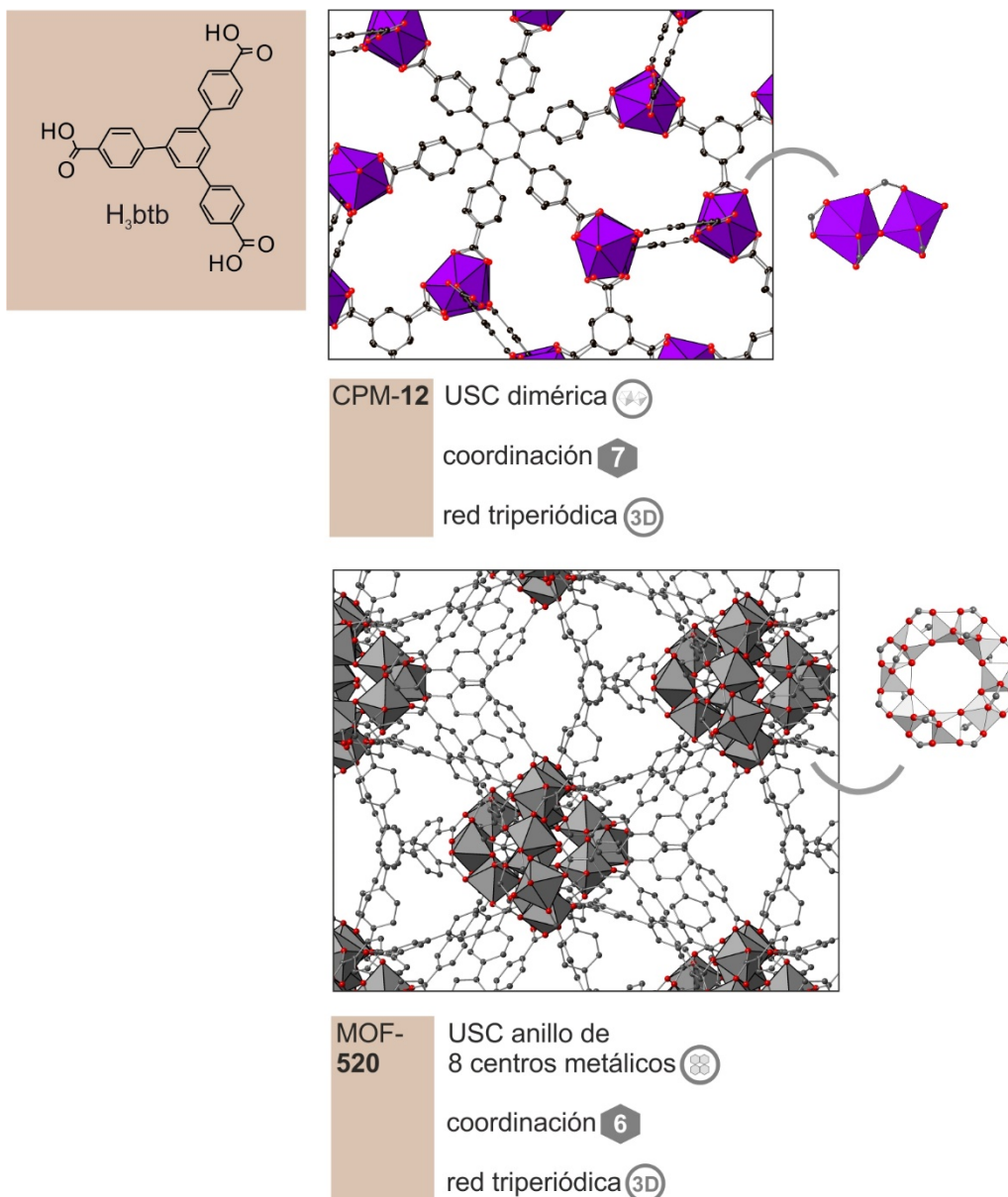
---

<sup>153</sup> Especialmente conocido es el material tipo MOF sintetizado con el anión orgánico puente H<sub>3</sub>btb MOF177: Bruinsma, R. F., De Gennes, P. G., Freund, J. B., Levine, D. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 427, 523-527. Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3494-3495. Previo, y también destacado, es el MOF-14: Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S. T., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science*, 291(5506), 1021-1023.

<sup>154</sup> Gándara, F., Furukawa, H., Lee, S., Yaghi, O. M. (2014). High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), 5271-5274.

<sup>155</sup> Zheng, S. T., Bu, J. J., Wu, T., Chou, C., Feng, P., Bu, X. (2011). Porous indium-organic frameworks and systematization of structural building blocks. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(38), 8858-8862.

<sup>156</sup> Yu, J., Cui, Y., Wu, C., Yang, Y., Wang, Z., O'Keeffe, M., Chen, B., Qian, G. (2012). Second-order nonlinear optical activity induced by ordered dipolar chromophores confined in the pores of an anionic metal-organic framework. *Angewandte Chemie*, 124(42), 10694-10697.



**Figura 4.1.** Las representaciones gráficas corresponden primero al material **CPM-12**, cuya formulación química es  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2 [In_2(OH)(btc)_{5/3}(btb)_{2/3}] \cdot \text{disolvente}$  (USC:  $[(In)OH(CO_2)_5(H_2O)]$ ), y en segundo lugar al material **MOF-520**, cuya formulación química corresponde a  $[Al_8(OH)(btb)_4(HCOO)_4]$  (USC:  $[(Al)_8(OH)_8(CO_2)_{16}]$ ).

### Síntesis y diseño

Los primeros experimentos se inspiraron en las condiciones de síntesis de los materiales publicados de aluminio. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios si se adicionaba ácido fórmico, y se observó la precipitación de

hidróxido de indio. A partir de este punto, se opta por dos caminos independientes: el empleo de ácido nítrico y la adición de ácido pivalico, tal y como puede observarse en la tabla a continuación (tabla 4.1).

**Tabla 4.1.** Resumen del proceso de síntesis del material tipo MOF **InPF-110**.

Núm.	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (mmol)	H <sub>3</sub> btb (mmol)	Ácidos	DMF (mL)	h/ °C	Productos
1	0,11	0,075	Ác. Fórmico: 1 mL	5	24 h/ 150°C	In(OH) <sub>3</sub> In <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Amorfos
2	0,22	0,075	Ác. Fórmico: 1 mL	5	24 h/ 150°C	In(OH) <sub>3</sub> In <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Amorfos
3	0,33	0,075	Ác. Fórmico: 1 mL	5	24 h/ 150°C	In(OH) <sub>3</sub> In <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Amorfos
4	0,11	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	5	24 h/ 150°C	InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
5	0,22	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
6	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	5	24 h/ 150°C	InPF-110 In(OH) <sub>3</sub>
7	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL Ác. Piválico: 25 mg	5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
8	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL Ác. Piválico: 50 mg	5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
9	0,33	0,075	Ác. Acético: 0,4 mL	2,5	24 h/ 150°C	In(OH) <sub>3</sub> Amorfos
10	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 0,4 mL Ác. Piválico: 50 mg	2,5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
11	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL Ác. Piválico: 50 mg	2,5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
12	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL Ác. Piválico: 25 mg	2,5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>



13	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	24 h/ 130°C	InPF-50*
14	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	24 h/ 130°C	InPF-50*
15	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	24 h/ 170°C	In(OH) <sub>3</sub>
16	0,33	0,075	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	24 h/ 150°C	InPF-110 InPF-50* In(OH) <sub>3</sub>
17	0,33	0,10	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	4 h/ 150°C	InPF-110 In(OH) <sub>3</sub>
18	0,33	0,15	HNO <sub>3</sub> : 1 mL	2,5	4 h/ 150°C	InPF-110
19	0,33	0,15	HNO <sub>3</sub> : 0,8 mL	2,5	4 h/ 150°C	InPF-110
*InPF-50 refiere a una fase protagonista de la parte quinta de esta memoria.						

Mientras que la sustitución del ácido fórmico por el ácido acético no conduce a resultados positivos, la introducción de cantidades destacadas de ácido nítrico permite la cristalización de dos fases. El análisis de la primera, de ahora en adelante **InPF-110**, será objeto de esta parte, mientras que la segunda (**InPF-50**) participará de un próximo estudio de caso en la parte quinta. La introducción del ácido píválico se planteó como una forma de aislar el segundo de los materiales, y reducir la cantidad de hidróxido de indio, al formarse dos fases cristalinas aprovechables que, por sus diferentes hábitos y tamaños, pudieran separarse con facilidad mediante métodos físicos si fuera necesario.

En este momento el objetivo es la optimización de la síntesis del material **InPF-110** y eliminar la precipitación del hidróxido de indio. En los experimentos, se observó que el incremento de la cantidad de metal y el ajuste de las proporciones de ácido nítrico añadidas a la disolución favorecían la aparición de la fase deseada (en concreto al disminuir ligeramente su proporción y pasar de 1,0 a 0,8 mL).

Finalmente, las circunstancias de la síntesis que proporcionan el material **InPF-110** en condiciones de máxima pureza se fijaron en la adición de 99 mg de nitrato de indio polihidratado y 66 mg de H<sub>3</sub>btb en un recipiente de teflón de 23 mL de capacidad. Las primeras dos cifras corresponden a 0,33 mmol de sal metálica y 0,15 mmol de compuesto orgánico respectivamente. Posteriormente, tras introducir el recipiente en una campana extractora a fin de preservar la seguridad, se añaden primero 2,5 mL de N,N-dimetilformamida y 0,8 mL de ácido nítrico concentrado (69,5% en agua). Inmediatamente después, el teflón es tapado e introducido en un autoclave. A su vez, este permanecerá durante 4

horas a 150 °C y posteriormente será enfriado a temperatura ambiente. El rendimiento del proceso, en base al número de cationes de indio se calculó en un 58%.

El material resultante presenta un color blanco en su conjunto. Sin embargo, a nivel individual, los cristales son incoloros y de hábito acicular o prismático, con las caras bien definidas. Su aspecto es homogéneo. Durante el proceso de optimización de las condiciones de síntesis, se observó que al doblar las magnitudes expresadas en el párrafo anterior y manteniendo constantes las dimensiones del contenedor de *teflón*, el tamaño de los cristales, habitualmente microcristalinos aumentó hasta una media de 0,2 mm al menos en la mitad de las reacciones (referido a las reacciones número 18 y 19 de la tabla 4.1), no pudiéndose encontrar las condiciones que garantizaran la reproducibilidad de la obtención de tales cristales. En cualquier caso, la totalidad de las síntesis conservó su resultado en lo relativo a la pureza y la ausencia de hidróxido de indio

En cuanto al tiempo de síntesis, es posible afirmar que la pureza del material se mantiene al superar las cuatro horas. De esta forma, el autoclave puede permanecer a 150 °C hasta unas 24 horas sin apreciar un aumento del rendimiento en la reacción. Sin embargo, a partir de dicho tiempo se ha observado que precipita hidróxido de indio, reduciéndose la pureza del material resultante.

#### **4.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF InPF-110**

Mediante la realización de los experimentos de difracción de rayos X de monocristal, es posible conocer la estructura principal del material. Los datos obtenidos se resumen en la tabla a continuación (tabla 4.2).

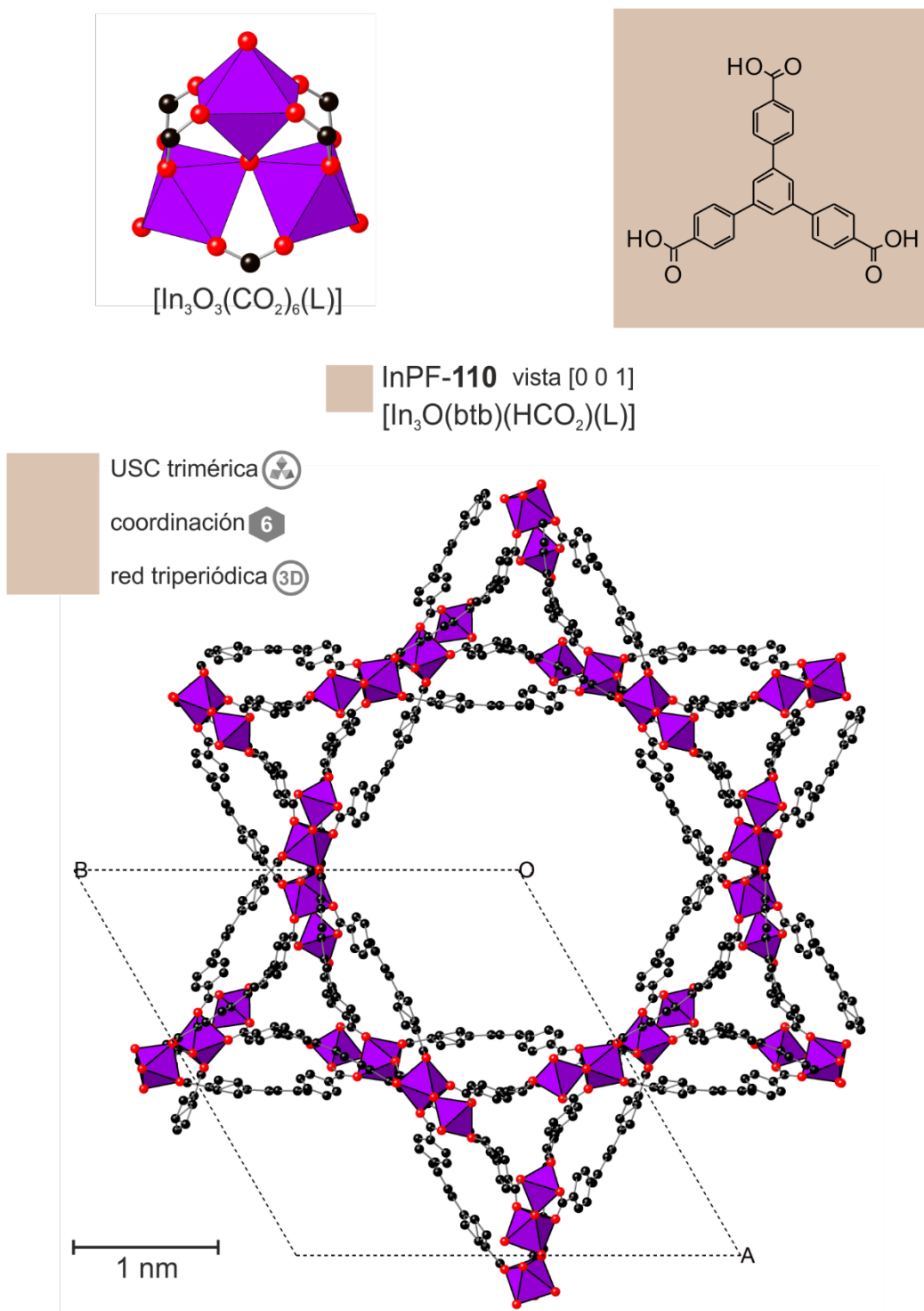
Tabla 4.2. Datos cristalográficos de **InPF-110**.

<b>Código de identificación</b>	InPF-110
<b>Fórmula química empírica</b>	C <sub>168</sub> H <sub>90</sub> In <sub>9</sub> O <sub>48</sub>
<b>Peso según fórmula / g mol<sup>-1</sup></b>	3909,77
<b>Temperatura/K</b>	250,0

<b>Sistema cristalino</b>	hexagonal
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -62 <i>c</i>
<b>a/Å</b>	31,8903(7)
<b>b/Å</b>	31,8903(7)
<b>c/Å</b>	17,1915(5)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	90
<b>γ/°</b>	120
<b>Volumen/Å<sup>3</sup></b>	15141,2(8)
<b>Z</b>	2
<b>ρ<sub>calc</sub>g/cm<sup>3</sup></b>	0,858
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	5,743
<b>F(000)</b>	3846,0
<b>Tamaño del cristal/mm<sup>3</sup></b>	0,20 × 0,04 × 0,04
<b>Radiación</b>	Cu K <sub>α</sub> (λ = 1,54178)
<b>Rango 2θ de datos recolectados/°</b>	3,198 a 130,156
<b>Rango de los índices</b>	-37 ≤ h ≤ 33, -30 ≤ k ≤ 37, -19 ≤ l ≤ 20
<b>Núm. de Reflexiones recolectadas</b>	103782
<b>Reflexiones independientes</b>	8925 [R <sub>int</sub> = 0,2007; R <sub>sigma</sub> = 0,0987]
<b>Datos/ajustes/parámetros</b>	8925/0/360
<b>Adecuación de ajustes F<sup>2</sup></b>	1,006
<b>Índices Finales R [I ≥ 2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0,0961, wR <sub>2</sub> = 0,2409
<b>Índices Finales R [datos globales]</b>	R <sub>1</sub> = 0,1607, wR <sub>2</sub> = 0,3034
<b>Mayor diferencia/desnivel / e Å<sup>-3</sup></b>	1,21/-2,10
<b>Parámetro enantiomérico</b>	-0,010(8)

El análisis permite concluir que **InPF-110** crece según el sistema cristalográfico de simetría hexagonal. El grupo espacial corresponde al *P*-62*c*. Sus parámetros de celda unidad son *a* y *b* = 31,8903(7) Å, y *c* = 17,1915(5) Å (α = 90°, β = 90°, γ = 120°). Dos USC (unidades secundarias de construcción) se distinguen en el material, los centros metálicos de indio y sus entorno de coordinación componen las unidades inorgánicas, frente a una segunda parte orgánica que anexiona a las primeras entre sí.

La figura 4.2, ilustra los aspectos más destacados de la estructura del material **InPF-110**.



**Figura 4.2.** Vista del material **InPF-110** a lo largo de la dirección [001]. En línea punteada se resalta lo correspondiente a la celdilla unidad desde dicha perspectiva. En la esquina superior izquierda se muestra la USC trimétrica, donde L representa a un ligando de disolvente.

La unidad secundaria de construcción inorgánica (USC) se constituye a partir de tres centros metálicos de indio. Cada uno cuenta con coordinación octaédrica. Un átomo central de oxígeno es compartido por los tres centros metálicos, mientras que otros doce corresponden a seis grupos de tipo carboxilato por donde la USC presenta igual número de puntos de extensión. Un átomo de oxígeno apical corresponde al disolvente y puede ser fácilmente sustituible. Finalmente, existen dos puntos de extensión que vinculan las USC inorgánicas entre sí formando cadenas. En este caso, los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal permiten barajar dos opciones que debieran ser confirmadas mediante otras técnicas. Dos aniones de tipo formiato, que aportan cada uno una carga negativa, convierten a la USC en neutra, mientras que también aniones  $\text{NO}_3^-$ , procedentes de la disociación de la sal de indio, pudieran estar desempeñando la misma función. Ya que los aniones de tipo formiato no son añadidos durante el proceso de síntesis, es de esperar que se produzca una descomposición de la DMF en combinación con el ácido nítrico, como se ha observado en otros casos.<sup>157</sup> Por otro lado, los grupos nitrato sí están presentes en disolución. Sin embargo, los datos obtenidos mediante SCXRD no fueron concluyentes sobre la presencia de este segundo anión en la estructura, y la geometría de los enlaces observados apunta a la presencia de aniones formiato. Este tipo de unidad secundaria de construcción trimetálica aparece en diversos materiales tipo MOF diseñados a partir de metales trivalentes, especialmente aquellos pertenecientes a los elementos de transición.<sup>158</sup>

Las unidades descritas crean la red tridimensional del material al combinarse con el anión orgánico puente. La disposición de la parte orgánica permite observar la existencia de enlaces débiles de tipo  $\pi$ - $\pi$  (3,85 Å) entre los anillos centrales de cada pareja de moléculas. La unidad superior presenta un giro de 60° a lo largo de un plano paralelo sobre la inferior, coincidiendo en la superposición del anillo central del conector  $\text{H}_3\text{btb}$ .

---

<sup>157</sup> Se han publicado diversos ejemplos en la literatura, entre otros se podría citar (a) He, J., Yu, J., Zhang, Y., Pan, Q., Xu, R. (2005). Synthesis, structure, and luminescent property of a heterometallic metal-organic framework constructed from rod-shaped secondary building blocks. *Inorganic chemistry*, 44(25), 9279-9282. (b) Clausen, H. F., Poulsen, R. D., Bond, A. D., Chevallier, M. A. S., Iversen, B. B. (2005). Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3342-3351. (c) Shen, X., Yan, B. (2016). Anionic metal-organic framework hybrids: functionalization with lanthanide ions or cationic dyes and fluorescence sensing of small molecules. *RSC Advances*, 6(34), 28165-28170.

<sup>158</sup> Serre, C., Millange, F., Surblé, S., Férey, G. (2004). A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46), 6285-6289.

**Tabla 4.3.** Parámetros principales de la estructura **InPF-110**: enlaces indio-oxígeno.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Distancia (Å)
In1-O5 (O central)	2,052(5)	In3-O5 (O central)	2,006(10)
In1-O10	2,102(10)	In3-O13	2,193(12)
In1-O27 (formiato)	2,150(12)	In3-O107 (L)	1,973(14)
In1-O66	2,122(13)	In3-O8	2,184(13)
In1-O19	2,072(11)	In3-O13	2,193(12)
In1-O21	2,181(14)		

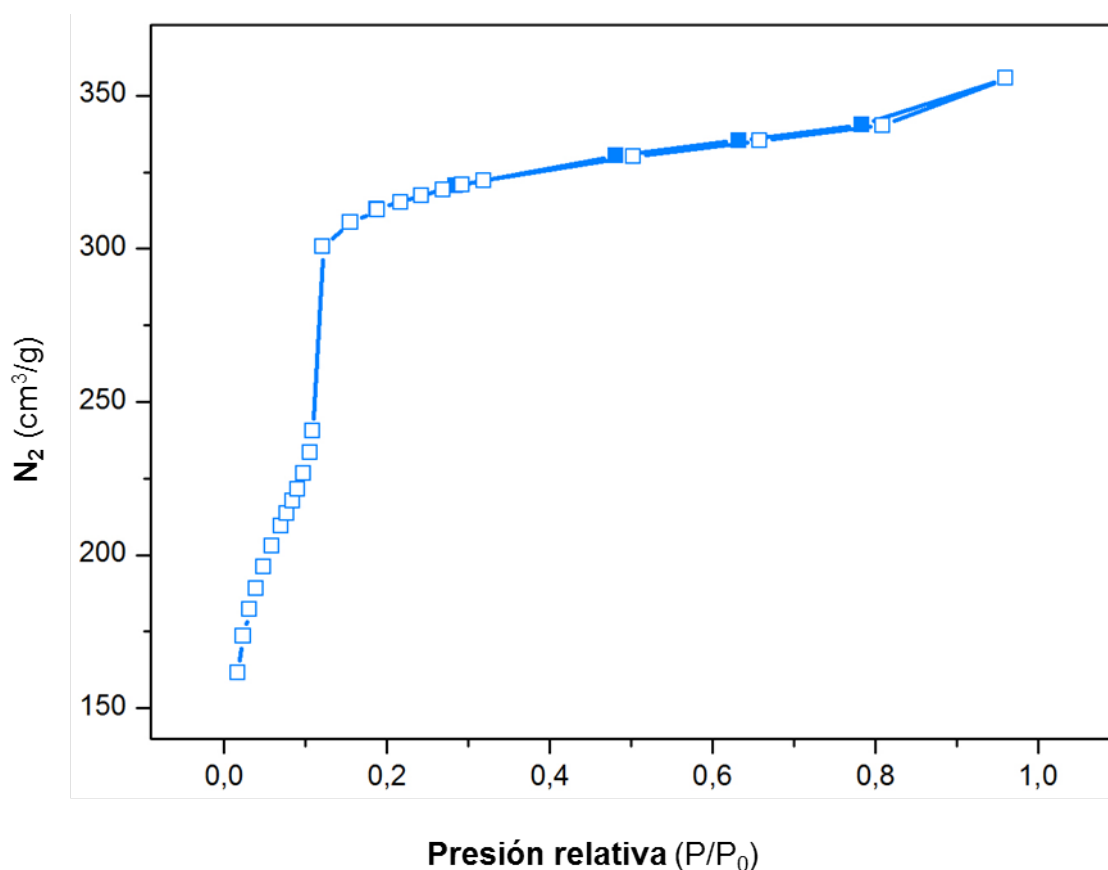
Con respecto al análisis de las distancias de enlace, los datos de la tabla muestran dos entornos de coordinación ligeramente diferentes dentro de la misma USC trimetálica (tabla 4.3). El catión In1, a partir del cual, por simetría, se genera un segundo átomo de indio (virtualmente In2, pero también denominado In1 por tales simétricas circunstancias) necesario para completar la unidad, presenta unos enlaces ligeramente más cortos que los propios del tercero, e independiente cristalográficamente, In3 (hasta 0,11 Å de diferencia). En conjunto, la distancia entre los centros metálicos y los carboxilatos es inferior a la media proporcionada por la literatura y las bases de datos (2,288 Å según los datos proporcionados por la CCDC).<sup>159</sup> Sin embargo, los valores que separan al oxígeno central (O<sup>-2</sup>) son de los más elevados que pudieran encontrarse en esa misma literatura, en cuanto a USC de indio se refiere (2,052(5) frente a una media de 2,042 Å).

La disposición de las unidades secundarias de construcción resulta en una estructura global que presenta dos tipos de porosidad. El espacio total accesible representa el 55,8% de la celda unidad, de acuerdo a los cálculos realizados con el programa informático PLATON.<sup>160</sup> En primer lugar, canales de 2,8 nm de diámetro y de morfología hexagonal recorren la estructura a lo largo del eje cristalográfico *c*. En segundo lugar, perpendicularmente a ellos, cavidades con un radio de 1,8 Å permiten el acceso del disolvente al núcleo

<sup>159</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27, a partir de la base de datos CCDC, versión 5.37 de Noviembre de 2015.

<sup>160</sup> Spek, A. L. J. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36(1), 7-13.

metálico a partir del poro central, especialmente al In3, el más próximo a dicho poro del conjunto de la USC (ver figura 4.13 adelante). Experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K demuestran que dicha porosidad posee el carácter de permanente. Además, tal y como puede observarse en la figura, las isothermas de adsorción y desorción responden al perfil de un material mesoporoso.



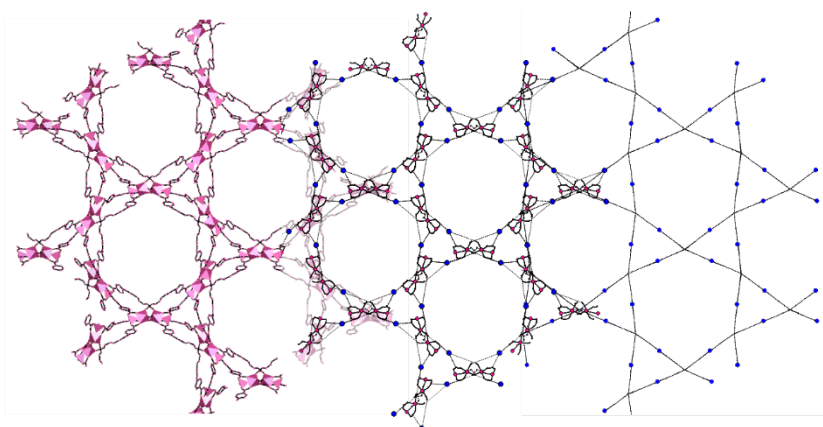
**Figura 4.3.** Isotherma de adsorción (cuadrados de relleno blanco) y desorción (aquellos de relleno opaco azul) del material tipo MOF InPF-110.

El estudio topológico de la estructura permite dos simplificaciones según predominen los aspectos químicos o los geométricos. Ambas son válidas, pero planteadas según acercamientos diferentes. Al prescindir de la unión entre los conjuntos trimetálicos y la consideración de dichas USC como nodos independientes, la topología resultante es denominada 3,6T60.<sup>161</sup> Sin embargo,

<sup>161</sup> 3,6T60 corresponde a una red binodal, con nodos triconectados y hexaconnectados. Su símbolo puntual es  $(4.6^2)2(4^2.6^{10}.8^3)$ . El único material precedente con dicha topología, parecido al InPF-110, fue descrito por Ibarra, I. A., Lin, X., Yang, S., Blake, A. J., Walker, G. S.,

la perspectiva perpendicular al eje *c* se asemeja al dibujo de la red de tipo kagomé. Este planteamiento fundamenta una aproximación geométrica a una malla de tipo **npo-e**.<sup>162</sup> En este caso, cada par de moléculas  $\text{btb}^{-3}$  es valorado como un nodo. Esto implica la fusión de dos puntos de extensión de cada complejo inorgánico en uno. A su vez, de forma equidistante, una segunda clase de nodo representa a las cadenas, cada dos USC metálicas. La combinación de ambos procesos desemboca en la creación de una red binodal de dos nodos tetraconectados y hexacoordinados. Esta aproximación geométrica resalta la estructura hexagonal del canal paralelo al eje *c*. Las figuras a continuación, 4.4 y 4.5, muestran el proceso de simplificación topológica y la red resultante final, **npo-e**.

**InPF-110** Topología  
Simplificación

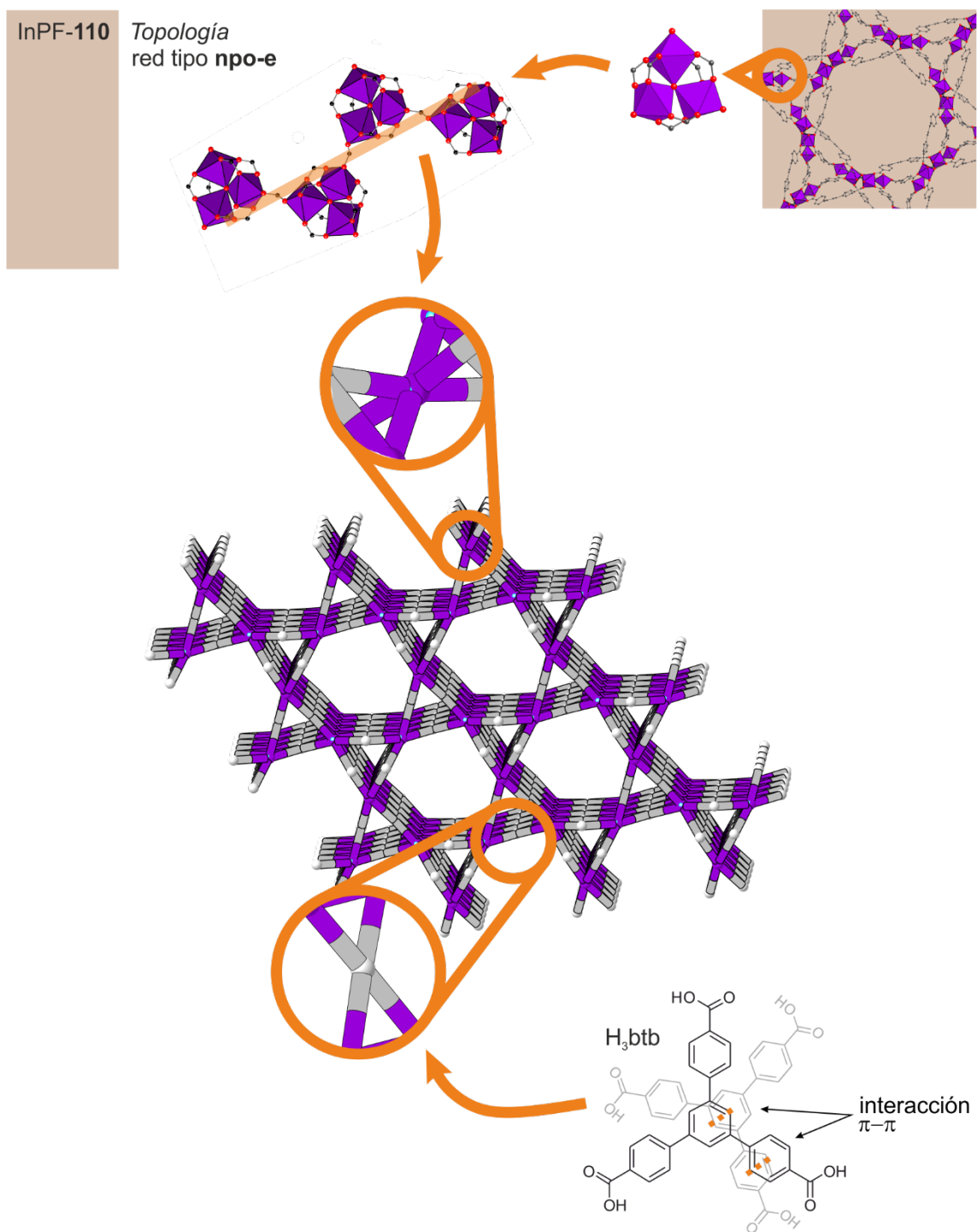


**Figura 4.4.** Simplificación visual de proceso de análisis topológico de la estructura. En primer lugar, las moléculas orgánicas conectoras se corresponden con aquellos puntos de color azul en el paso intermedio, previo a la consideración final de las USC como nodo vinculado a estos últimos.

Barnett, S. A., Allan, D. R., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M. (2010). Structures and  $\text{H}_2$  Adsorption Properties of Porous Scandium Metal–Organic Frameworks. *Chemistry–A European Journal*, 16(46), 13671–13679.

<sup>162</sup>Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 14(7), 3576–3586.



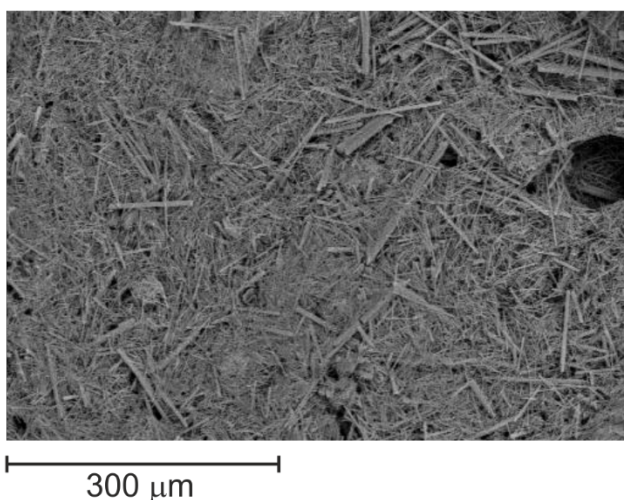


**Figura 4.5.** Explicación de la simplificación topológica de la red npo-e de la estructura del material de indio tipo MOF InPF-110.

### 4.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF InPF-110

A partir de las condiciones expuestas, el material es sintetizado en cantidades suficientes para su caracterización según las necesidades de cada técnica. Un conjunto uniforme de microcristales de color blanco es lavado primero con DMF y consecutivamente centrifugado para retirar el disolvente fácilmente. Con posterioridad, se suceden un mínimo de tres ciclos de lavado y centrifugado con etanol. Finalmente se dejará secar el material a temperatura ambiente. En caso de realizar lavados posteriores con agua o con metanol, seguirán la misma pauta. En este punto, el material MOF está listo para su caracterización completa mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, análisis químico elemental, espectrometría infrarroja, y análisis termogravimétrico. Por cada reacción unitaria expuesta anteriormente, y tal y como se ha mencionado, se ha calculado un promedio en el rendimiento del 58% en función del número de centros metálicos de indio incorporados a la síntesis. Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal proporcionaron la formulación química del material:  $[\text{In}_3\text{O}(\text{HCO}_2)(\text{btb})_2(\text{L})]$ , en el que *btb* representa la molécula orgánica del ácido  $\text{H}_3\text{btb}$  desprotonado,  $\text{btb}^{-3}$ , mientras que *L* representa una molécula de disolvente (etanol, metanol o agua, según las condiciones del lavado tras la síntesis). La figura 4.6 muestra el material puro bajo el microscopio electrónico de barrido.

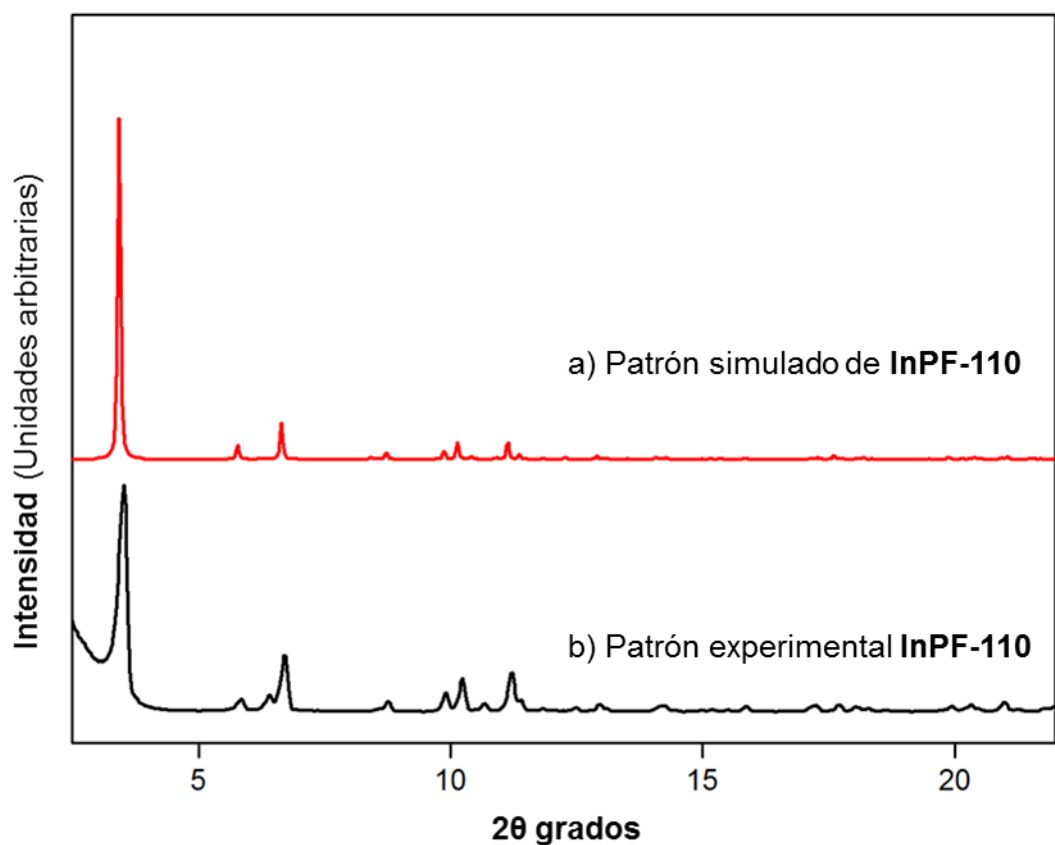
InPF-110  $[\text{In}_3\text{O}(\text{btb})(\text{HCO}_2)(\text{L})]$



**Figura 4.6.** Visualización de los cristales de InPF-110 en el microscopio electrónico de barrido. Obsérvese su hábito acicular.

### *Difracción de rayos X de polvo cristalino*

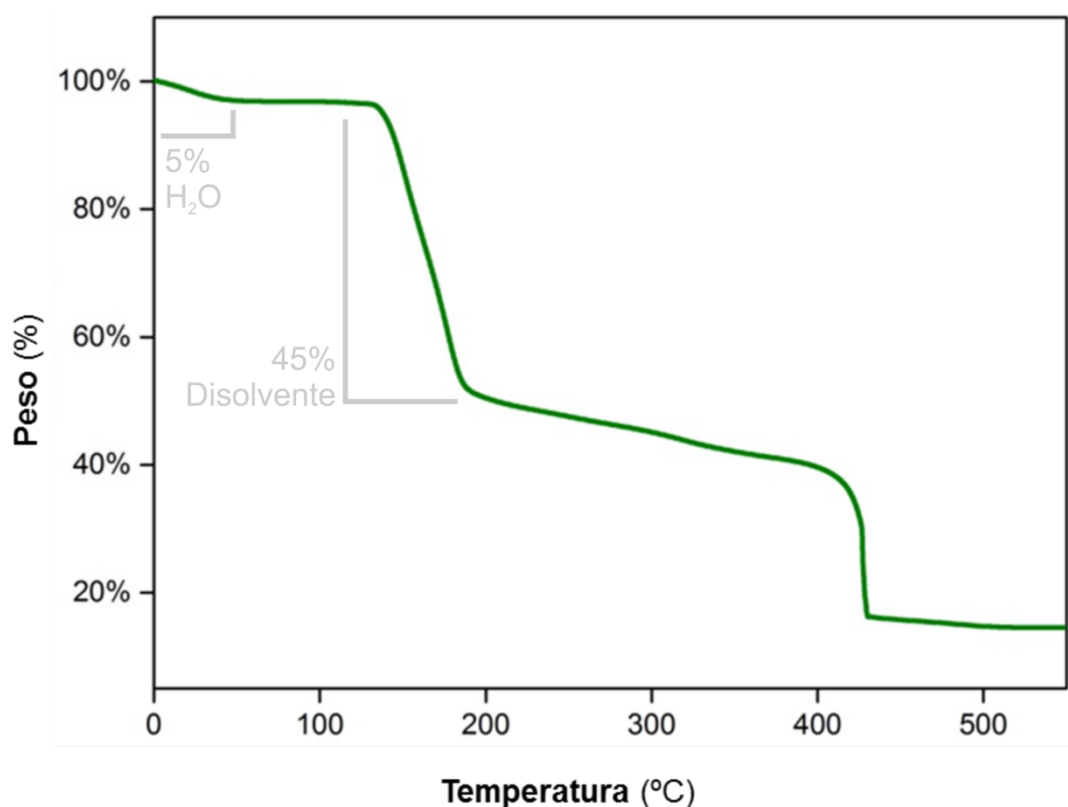
La pureza del material y su cristalinidad se contrastan mediante el análisis del difractograma de rayos X de polvo cristalino, por comparación con el difractograma simulado con los datos de la estructura resuelta por SCXRD (figura 4.7).



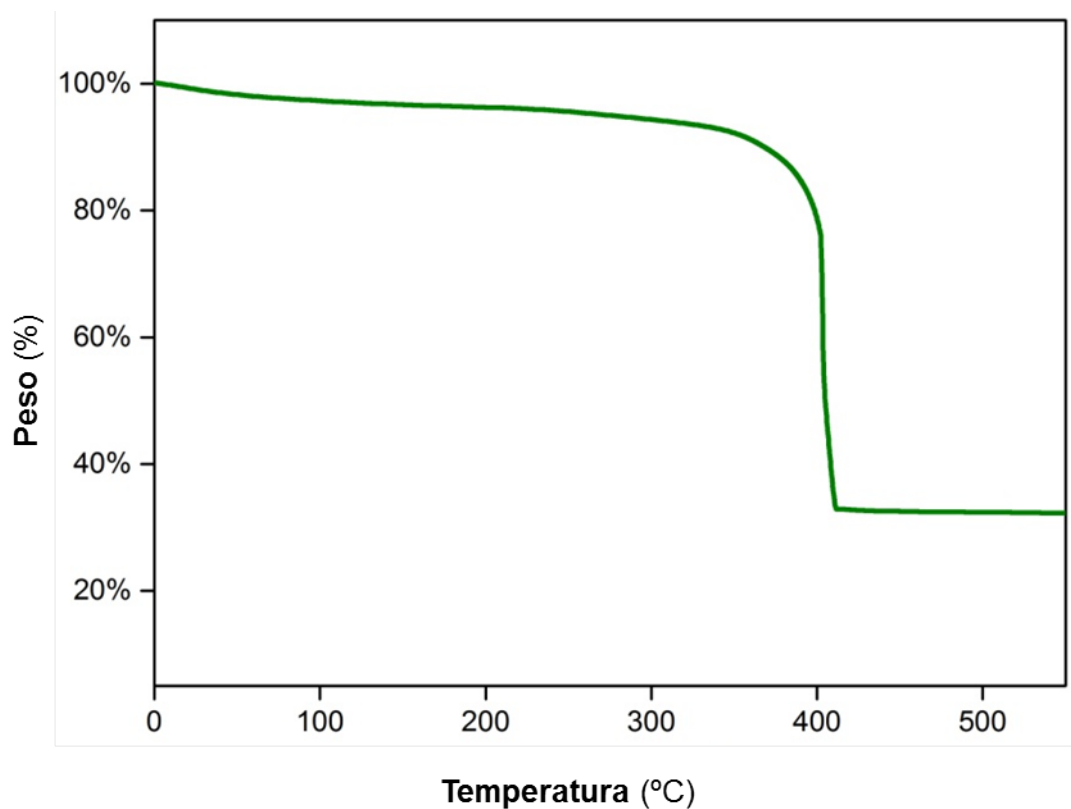
**Figura 4.7.** En primer lugar, (a) en color rojo, el patrón calculado de la estructura, según la simulación a partir de los datos cristalográficos. En segundo lugar, (b) en negro, un patrón de difracción de rayos X tras el análisis de una muestra pura.

### Experimentos termogravimétricos

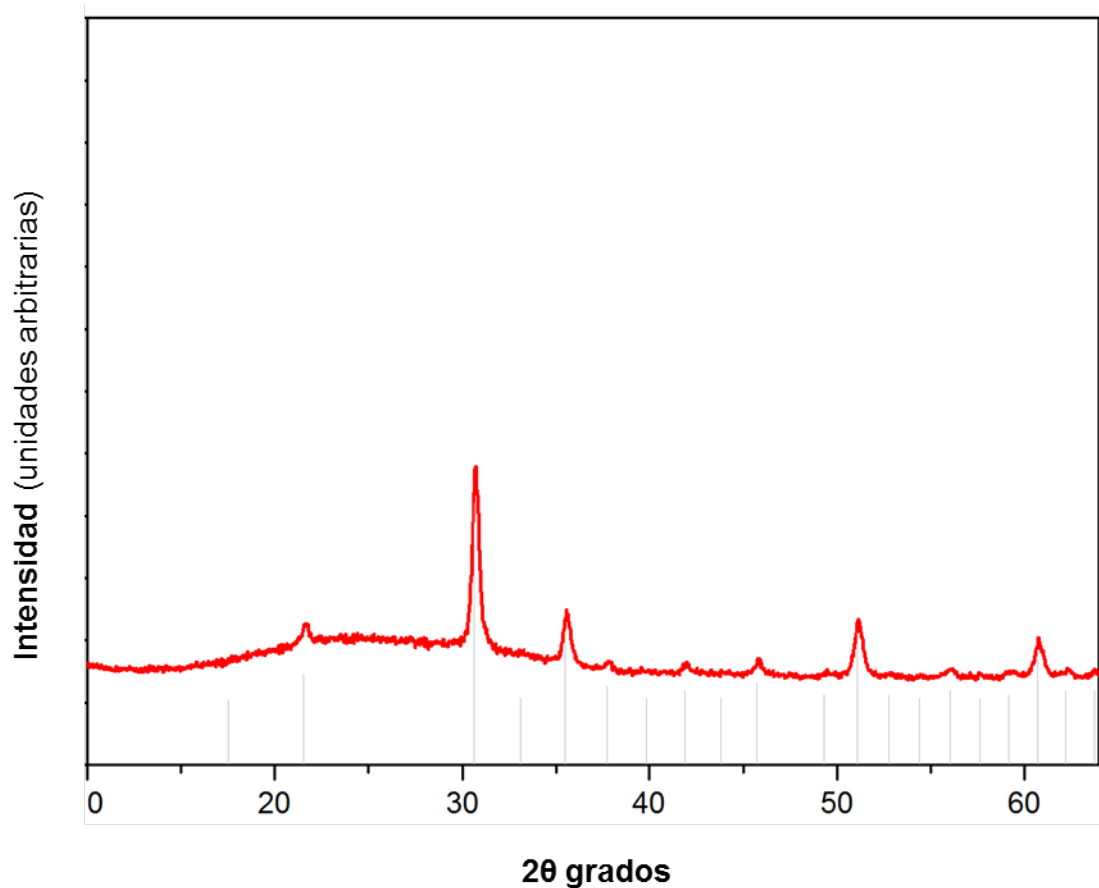
Las gráficas resultantes muestran ausencia significativa de peso durante los primeros 400 °C. Sin embargo, cuando se realiza el análisis del MOF únicamente sometido a los primeros lavados tras la síntesis, se observa que un 45% de la masa total desaparece al superar los 150 °C. Ello se corresponde a la pérdida de una gran cantidad de disolvente almacenado en el poro principal (ver figura 4.8). El calentamiento del material a 200 °C confirma, mediante un segundo análisis termogravimétrico (correspondiente a la figura 4.9), que es un método eficaz para la evacuación de los canales con vistas a su empleo posterior. En ambos casos, el residuo final corresponde a óxido de indio. Una ligera pérdida inferior al 5% pertenece al agua ambiental capturada por el material.



**Figura 4.8.** Análisis termogravimétrico del material tipo MOF **InPF-110** tras su síntesis y antes del calentamiento a 200 °C para la evacuación del disolvente contenido en su porosidad.



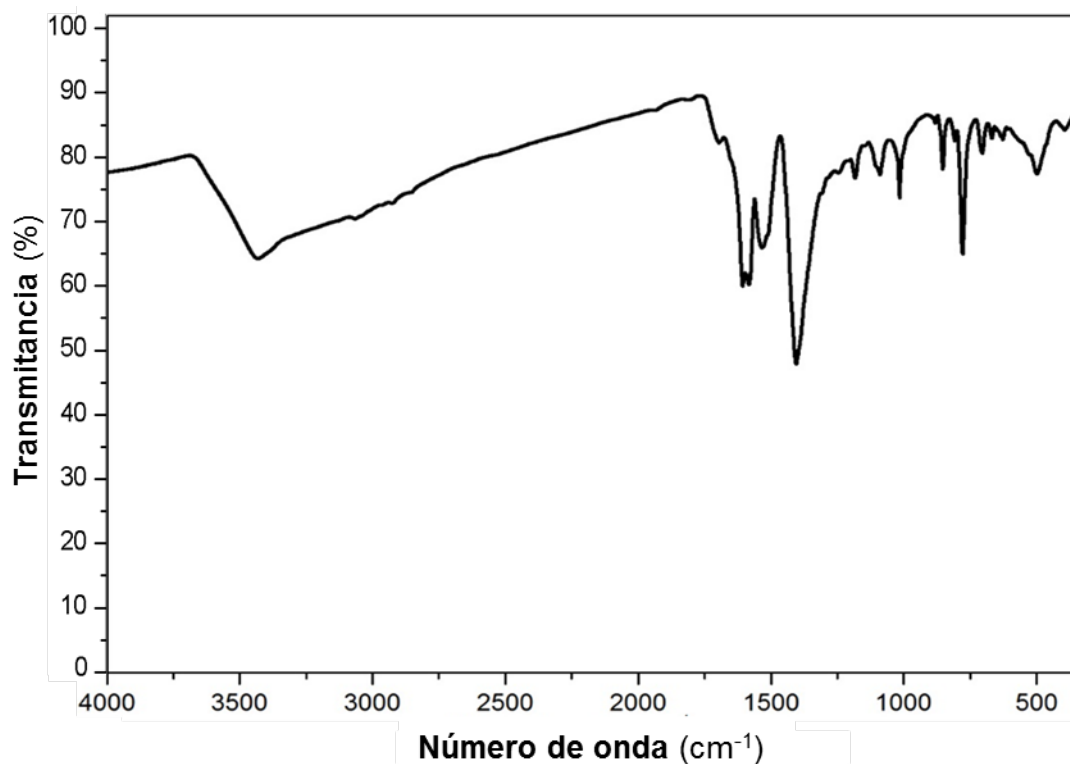
**Figura 4.9.** Análisis termogravimétrico del material tipo MOF **InPF-110** tras su síntesis y posterior al calentamiento a 200 °C para la evacuación del disolvente contenido en su porosidad. Nótese las diferencias con respecto a la anterior gráfica, especialmente en el rango de los primeros doscientos grados.



**Figura 4.10.** Difractograma de rayos X del residuo final, correspondiente a óxido de indio. Su patrón teórico se señala mediante la superposición de sus señales teóricas de color gris claro, según ficha ICSD número 640179.

#### *Espectrometría infrarroja*

El espectrograma muestra los valores de transmittancia frente a la radiación infrarroja, pudiéndose observar las señales características de los siguientes enlaces, tras el calentamiento de la muestra a 200°C: 3439  $\nu(\text{O-H})$ ; 1613 y 1585  $\nu(\text{C=O})$ ; 1527  $\nu(\text{C-O})$ ; 1404  $\nu(\text{C-C})$ ; 1178, 109, 1013, 856 y 700  $\nu(\text{C-C})$  enlaces de tipo aromático; 783  $\nu(\text{C-C})$ ; 497 y 396  $\nu(\text{In-O})$ . Todo ello puede observarse en la figura a continuación (figura 4.11).



**Figura 4.11.** Espectrograma de infrarrojos del material tipo MOF **InPF-110**.

### *Análisis elemental*

Se realizan dos análisis diferentes, uno correspondiente a una primera muestra tras la síntesis (1) y, posteriormente, una segunda tras el proceso de evacuación del disolvente y de activación del material (2), en base a los resultados obtenidos en el estudio termogravimétrico. De esta forma, mediante la combinación del conjunto de técnicas, es posible calcular el contenido del poro previo a su evacuación. Estos se expresan como los datos obtenidos frente a cifras teóricas esperadas (E) para el material activado, según la fórmula  $[\text{In}_3\text{O}(\text{HCO}_2)(\text{btb})_2(\text{L})]$ , siendo  $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$  (metanol) en este caso.

(1) Carbono: 32,84% (51,12%); Hidrógeno: 5,9% (2,42%); Nitrógeno: 15,34% (0-0,5%)

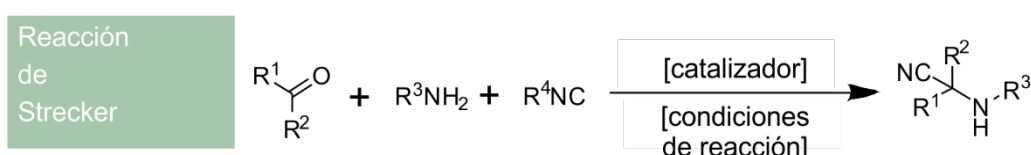
(2) Carbono: 50,19% (51,12%); Hidrógeno: 2,8% (2,42%); Nitrógeno: 0,68% (0-0,5%).

En función de los análisis señalados se observa una alta proporción de nitrógeno en el primero de ellos. El lavado del material reduce drásticamente

esa proporción. Cálculos teóricos permiten pensar que existiría, en base a la fórmula propuesta para el material **InPF-110**, más de diez mmol de dimetilamina y/o DMF por cada mmol de material. Ello es congruente con los datos del análisis termogravimétrico, en donde el 45% de la masa total corresponde a disolvente.

#### 4.4 La reacción de Strecker y el uso potencial del material InPF-110 como catalizador

La reacción de Strecker (esquema 4.1) debe su nombre a quien la descubriera a mediados del siglo XIX. Adolfo Strecker combinó acetaldehído y ácido cianhídrico en una disolución de amoníaco y agua, a partir de donde obtuvo una molécula  $\alpha$ -aminonitrilo, cuya hidrólisis produjo alanina.<sup>163</sup> A partir de entonces se convirtió en una de las reacciones multicomponente para la síntesis de aminoácidos más popular tanto en los laboratorios como en la industria internacional.<sup>164</sup> Ha sido clave en la elaboración de algunos fármacos, tales como la *reserpina*,<sup>165</sup> entre otros medicamentos dedicados al control de la presión arterial. También se han sintetizado varios compuestos con aplicaciones analgésicas y retrovirales.<sup>166</sup> La presencia de los grupos funcionales ciano y amino les otorga un potencial muy interesante en los campos químico y farmacéutico.



**Esquema 4.1.** Reacción multicomponente de Strecker.

<sup>163</sup> Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45.

<sup>164</sup> Herrera, R. P., Marqués-López, E. (2015). *Multicomponent reactions: concepts and applications for design and synthesis*. Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, Inc.

<sup>165</sup> Stork, G. (1989). The stereospecific synthesis of reserpine. *Pure and Applied Chemistry*, 61(3), 439-442.

<sup>166</sup> (a) Walz, A. J., Hsu, F. L. (2014). Synthesis of 4-anilinopiperidine methyl esters, intermediates in the production of carfentanil, sufentanil, and remifentanil. *Tetrahedron letters*, 55(2), 501-502. (b) Zhang, F. G., Zhu, X. Y., Li, S., Nie, J., Ma, J. A. (2012). Highly enantioselective organocatalytic Strecker reaction of cyclic N-acyl trifluoromethylketimines: synthesis of anti-HIV drug DPC 083. *Chemical Communications*, 48(94), 11552-11554.



La concepción multicomponente de la reacción de Strecker que se encuentra mayoritariamente en la literatura implica habitualmente el uso de aldehídos, ya que la síntesis aplicada a las cetonas sigue siendo químicamente más difícil. Sin establecer un control sobre la quiralidad, la reacción desemboca en la aparición de productos finales racémicos. A lo largo de los últimos años se ha profundizado en el establecimiento de mecanismos con el fin de promover eficientemente uno de los enantiómeros, proliferando los estudios sobre la reacción, denominada en la literatura como de tipo asimétrica.<sup>167</sup>

Como se comentó previamente, primero se produce la condensación de la amina junto al aldehído. De esta forma se obtiene un intermedio de reacción caracterizado por la presencia de un grupo imino, cuyo carbono central interactúa con el cianuro y genera el producto  $\alpha$ -aminonitrilo. El mecanismo ha sido descrito en diversas ocasiones mediante el uso de catalizadores ácidos de Lewis homogéneos.<sup>168</sup> También se han estudiado los efectos del empleo de ácidos de Brønsted,<sup>169</sup> organometálicos,<sup>170</sup> líquidos iónicos,<sup>171</sup> y catalizadores heterogéneos.<sup>172</sup>

En este contexto, según el diseño del material **InPF-110** se esperaría poder obtener resultados satisfactorios en la RMC de Strecker incluso empleando cetonas. La accesibilidad de los centros metálicos, descrita anteriormente, junto a sus propiedades mesoporosas resultarían claves a la hora de entender el

---

<sup>167</sup> Yet, L. (2001). Recent Developments in Catalytic Asymmetric Strecker-Type Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(5), 875-877.

<sup>168</sup> Algunos ejemplos, entre una extensa bibliografía al respecto, son: (a) Karimi-Jaberi, Z., Bahrani, A. (2012). Boric acid catalysed synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles by a three-component reaction at room temperature. *Journal of Chemical Research*, 36(6), 326. (b) Kumar, S., Kumar, P., Jain, S. L. (2013). A ruthenium-carbamato-complex derived from a siloxylated amine and carbon dioxide for the oxidative  $\alpha$ -cyanation of aromatic and cyclic tertiary amines. *RSC Advances*, 3(46), 24013-24016.

<sup>169</sup> Como, por ejemplo: (a) Kassaei, M. Z., Masrouri, H., Movahedi, F. (2011). Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles in water. *Applied Catalysis A: General*, 395(1-2), 28-33. (b) Dekamin, M. G., Mokhtari, Z. (2012). Highly efficient and convenient Strecker reaction of carbonyl compounds and amines with TMSCN catalyzed by MCM-41 anchored sulfonic acid as a recoverable catalyst. *Tetrahedron*, 68(3), 922-930.

<sup>170</sup> Dekamin, M. G., Azimoshan, M., Ramezani, L. (2013). Chitosan: a highly efficient renewable and recoverable bio-polymer catalyst for the expeditious synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles and imines under mild conditions. *Green Chemistry*, 15(3), 811-820.

<sup>171</sup> Sefat, M. N., Saberi, D., Niknam, K. (2011). Preparation of silica-based ionic liquid an efficient and recyclable catalyst for one-pot synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles. *Catalysis letters*, 141(11), 1713.

<sup>172</sup> Choi, J., Yang, H. Y., Kim, H. J., Son, S. U. (2010). Organometallic Hollow Spheres Bearing Bis (N-Heterocyclic Carbene)-Palladium Species: Catalytic Application in Three-Component Strecker Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(42), 7718-7722.

mecanismo *a posteriori*. La importancia en la mejora de los rendimientos partiendo de cetonas, en vez de aldehídos, es clave en el mundo de la Química fina y farmacéutica. La síntesis de nuevos medicamentos, o más complejos, requiere de reacciones en las que los grupos funcionales o partes de las moléculas se sustituyan por aquellos o aquellas deseados. En este sentido, las cetonas, simplificaría los pasos necesarios posteriores para el desarrollo del compuesto final. Sin embargo, la dificultad radica en que el carbono central del grupo carbonilo de estas últimas se encuentra impedido en mayor medida, (electrónica y/o estéricamente) con respecto a los aldehídos.<sup>173</sup>

#### **4.5 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica del material InPF-110**

Con el fin de preparar el MOF **InPF-110** para la evaluación de los experimentos de su actividad catalítica, se depositó por separado una cantidad suficiente de material en los disolventes escogidos (etanol, metanol y agua) durante tres días sucesivos, renovando los mismo en tres ocasiones cada 24 horas con el fin de garantizar en la medida de lo posible, la evacuación de los restos de la síntesis que pudieran interferir en la reacción catalítica. La elección de los disolventes se debe a criterios químicos (en tanto sean adecuados para los experimentos catalíticos) económicos y medioambientales.

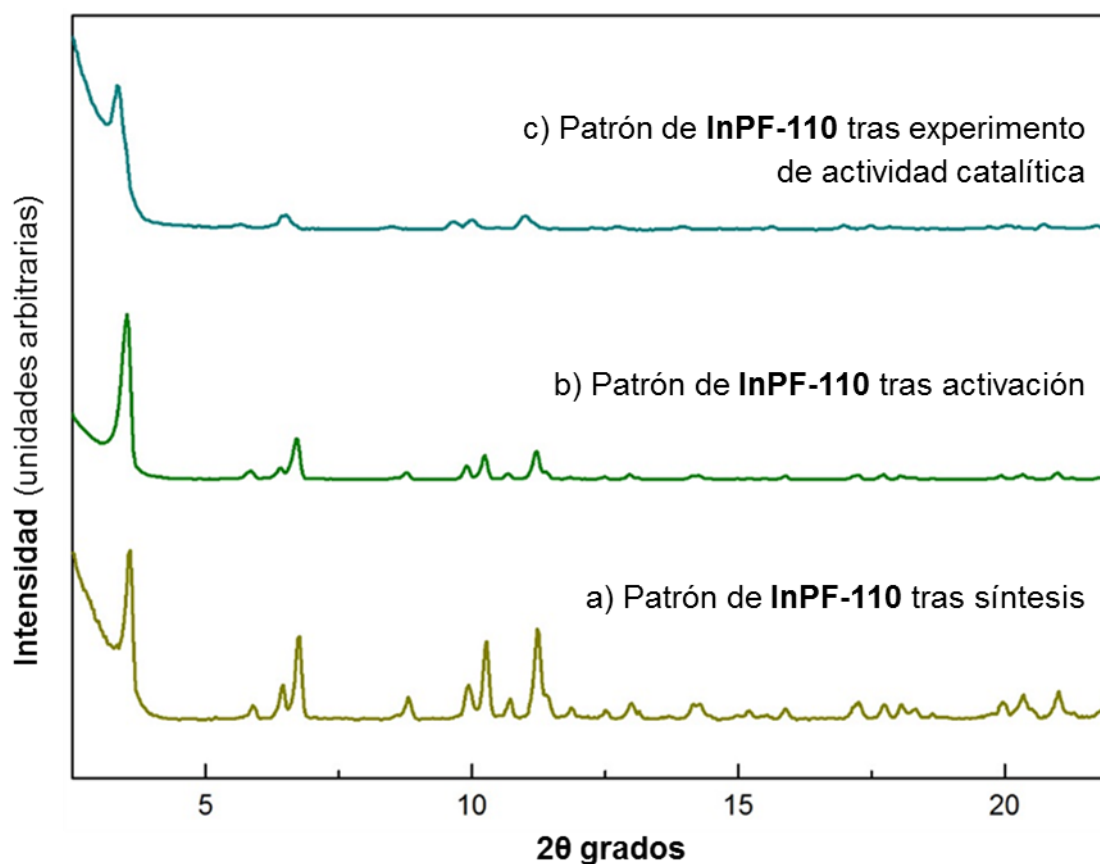
Posteriormente, el catalizador se calentó hasta los 200 °C durante un período de 24 horas con el fin de eliminar el disolvente contenido en los poros, procedente tanto de la síntesis como de los diversos procesos de lavado. La temperatura de activación se eligió a partir de los datos obtenidos de los experimentos termogravimétricos.

Durante la realización del experimento, la combinación de cetona, amina y trimetilsilil cianuro (TMSCN) se depositó, en las cantidades apropiadas, en el interior de un tubo de tipo *Schlenk* sometido a un flujo de N<sub>2</sub>, donde se había introducido previamente el MOF y el agitador magnético adecuado. La mezcla, a 25 °C, se agitó a 300 revoluciones por minuto.

---

<sup>173</sup> Kouznetsov, V. V., Galvis, C. E. P. (2018). Strecker reaction and  $\alpha$ -amino nitriles: Recent advances in their chemistry, synthesis, and biological properties. *Tetrahedron*, 74(8), 773-810.

El progreso de la reacción se controló mediante las técnicas de cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  NMR). Al finalizar la misma, se tomaron las muestras oportunas con el fin de realizar los análisis. El resto del contenido se mezcló con diclorometano y así disolver el  $\alpha$ -aminonitrilo resultado de la reacción de Strecker, y recuperar el catalizador mediante su filtración. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de forma previa y posterior a cada experimento garantizan la estabilidad cristalina del material tipo MOF (figura 4.12).



**Figura 4.12.** De abajo arriba, patrones de difracción del material MOF **InPF-110** tras la síntesis, su activación a 200 °C, y un experimento de actividad catalítica.

#### 4.6 Resultados, análisis de la actividad catalítica del MOF InPF-110 y caracterización de los reactivos y de los productos de la reacción de Strecker

Como punto de partida, se tomó una cantidad inicial de catalizador, lavado previamente con etanol, equivalente al 0,5 mol% con respecto a los reactivos presentes en la reacción. La primera prueba se realizó únicamente con la participación de la acetofenona y la anilina, a fin de observar la formación de la imina, intermediario necesario para la obtención del producto final.

Cuando este hecho se comprobó satisfactoriamente mediante el análisis de la muestra a través del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas, se llevó a cabo la reacción completa. Seguidamente, se empleó la misma cantidad de catalizador, esta vez lavado con metanol, y se observaron las consecuencias. También se hizo lo propio con agua, aunque esta opción no fue posteriormente considerada debido a que su presencia puede impedir la formación de la imina intermedia durante los experimentos, desplazando el equilibrio de la primera fase de la reacción hacia los reactivos de partida. La tabla a continuación muestra los valores tras la realización de los análisis pertinentes (tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Experimentos iniciales para la evaluación de la actividad catalítica del material **InPF-110**.

Núm.	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	Rendimiento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>
0 <sup>d</sup>	-	72 h	62 %	-
1 <sup>e</sup>	0,5	2 h	14 %	28
1 <sup>e</sup>	0,5	3 h	30 %	60
1 <sup>e</sup>	0,5	24 h	32 %	64
2	0,5	10 h	99 %	198
3	0,5	4 h	99 %	198
4	0,5	3,5 h	99 %	198

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: acetofenona, anilina, TMSCN (relación entre reactivos: 1.1:1:1.1), mol% de catalizador **InPF-110**, [In<sub>3</sub>O(bt<sub>2</sub>b)(HCO<sub>2</sub>)(L)], atmósfera de ázoe, 25 °C.  
<sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador). <sup>d</sup>Reacción sin el empleo de catalizador, a 40 °C. <sup>e</sup>Sin TMSCN (RMC, 2 componentes).

Los resultados de los experimentos mostraron que el material **InPF-110** cataliza la reacción de Strecker. El producto se obtiene en un plazo de 4 horas con un rendimiento próximo al 100%. Sin embargo, el uso de un disolvente diferente en el proceso de preparación del catalizador parece influir determinadamente en los tiempos de reacción. Cuando el etanol sustituye al metanol, la duración se alarga hasta 2,5 veces. En el caso del agua, la reacción se completa en tres horas y media. Ante estos resultados, se tomó el catalizador lavado con metanol como referencia y se procedió a realizar un análisis sobre la influencia de diferentes porcentajes molares, a fin de escoger el valor de referencia a lo largo del estudio (tabla 4.5). Es necesario destacar que en ausencia de catalizador no se observa selectividad y no se alcanzan los rendimientos esperados del producto final.

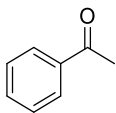
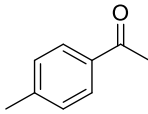
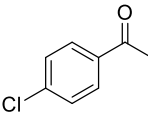
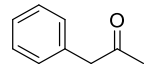
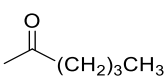
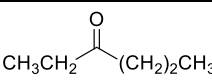

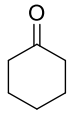
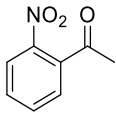
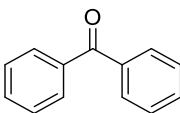
**Tabla 4.5.** Estudio de los rendimientos de la reacción en función de los porcentajes moles de catalizador **InPF-110** introducidos.

Núm.	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	Rendimiento <sup>d</sup> (%)	TON <sup>c</sup>
3	0,5	4 h	99 %	198
5	0,1	6.5 h	90 %	900
6	0,25	5 h	96 %	384
7	1	3 h	99 %	99
8	2	2.6 h	99 %	49.5
9	0,5 <sup>d</sup>	5 h	98 %	196

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: acetofenona, anilina, TMSCN (relación entre reactivos: 1.1:1:1.1), mol% de catalizador **InPF-110**, [In<sub>3</sub>O(btb)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)(L)], atmósfera de ázoe, 25 °C.  
<sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador). <sup>d</sup>Cantidad total escalada por un factor de 5.

A partir de la reacción base, en la que intervienen la acetofenona, la anilina y el TMSCN, se evaluó la actividad catalítica mediante el empleo de diversas cetonas (tabla 4.6) y, posteriormente, aminas (tabla 4.7).

**Tabla 4.6.** Evaluación de la actividad catalítica del material **InPF-110**, empleando diversas cetonas.

Núm.	Disolvente de activación	Cetona	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
2	Etanol		10	99	198
3	Metanol		4	99	198
4	Agua		3,5	99	198
10	Metanol		4	94	188
11	Etanol		14	95	190
12	Metanol		4	89	178
13	Etanol		10	97	194
14	Metanol		4	99	198
15	Metanol		0,85	99	198
16	Etanol		1,5	99	198
17	Etanol		1,5	99	198
18	Metanol		4	99	198
19	Etanol		24	99	198
20	Etanol		24	81	162
21	Metanol		24	-	-
22	Etanol		24	-	-
23	Metanol		24	-	-
24	Etanol		24	-	-

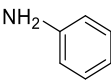
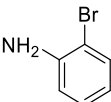
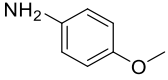
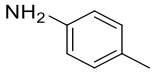
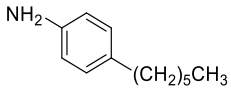
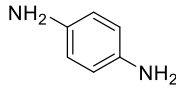
<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: cetona, anilina, TMSCN (relación entre reactivos: 1.1:1:1.1), 0.5 mol% de catalizador **InPF-110**, [In<sub>3</sub>O(btb)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)(L)], atmósfera de ázoe, 25 °C.

<sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

El catalizador muestra un comportamiento bueno en el conjunto de las cetonas estudiadas. Aquellas con estructura lineal, que reaccionan de por sí con mayor

rapidez, no superan los sesenta minutos. En el lado opuesto, las cetonas cíclicas (ciclopentanona y ciclohexanona) requieren de mayores tiempos. Sin embargo, no se observa actividad al utilizar la 2-nitroacetofenona ni de la benzodienona. La explicación puede hallarse en el hecho de que los grupos nitro (NO<sub>2</sub>) bloquean el desarrollo de la reacción, mientras que en el segundo caso, la presencia de dos anillos aromáticos dificulta la activación del carbono central del grupo carbonilo.

**Tabla 4.7.** Evaluación de la actividad catalítica del material **InPF-110**, empleando diversas aminas.

Núm.	Disolvente	Amina <sup>a</sup>	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
2	Etanol		10	99	198
3	Metanol		4	99	198
4	Agua		3,5	99	198
25	Etanol		28	99	198
26	Etanol		48	64	128
27	Metanol		24	95	190
28	Etanol		24	20	40
29	Metanol		24	90	180
30	Etanol		48	41	82
31 <sup>d</sup>	Metanol		24	90	180
32 <sup>d</sup>	Etanol		48	20	40

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: acetofenona, amina, TMSCN (relación entre reactivos: 1.1:1:1.1), 0.5 mol% de catalizador **InPF-110**, [In<sub>3</sub>O(btb)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)(L)], atmósfera de ázoe, 25 °C. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador). <sup>d</sup>Relación entre reactivos: 2.2:1:2.2.

Mas en aquellas reacciones en las que se han variado las aminas empleadas los tiempos de reacción son mayores. Una de las razones que justifican este aumento es su estado sólido, frente al resto de sustratos, líquidos a temperatura ambiente, siendo preciso recordar que la reacción se realiza en

ausencia de disolvente. Precisamente por esta razón solo se podrá disolver parte de estas aminas en los otros reactivos, quedando otra sin disolver, y siendo más difícil su disolución según avanza la reacción y se forma producto final sólido. Cuando la reacción no alcanzó valores lejanos a una completitud satisfactoria, se observó en los análisis posteriores tanto la presencia de imina como de los reactivos de partida, además de la cantidad señalada del producto esperado.

Tras los resultados obtenidos, y para obtener un mejor conocimiento de las interacciones que se producirían entre el sustrato y el catalizador, fue interesante obtener evidencias sobre el hecho de que la reacción podría llevarse a cabo en el interior del mesoporo, y no como consecuencia meramente de una interacción superficial. Se seleccionaron diversos cristales, los cuales habían estado sumergidos en mezclas idénticas a las de las reacciones catalíticas, con el fin de recoger los datos de su estructura y observar cambios en la densidad electrónica presente en el poro. Entre todas las recogidas de datos, se encontró un cristal en el que la interacción de la anilina directamente con el indio central aparecía de forma evidente. Los datos cristalográficos se muestran a continuación (tabla 4.8).

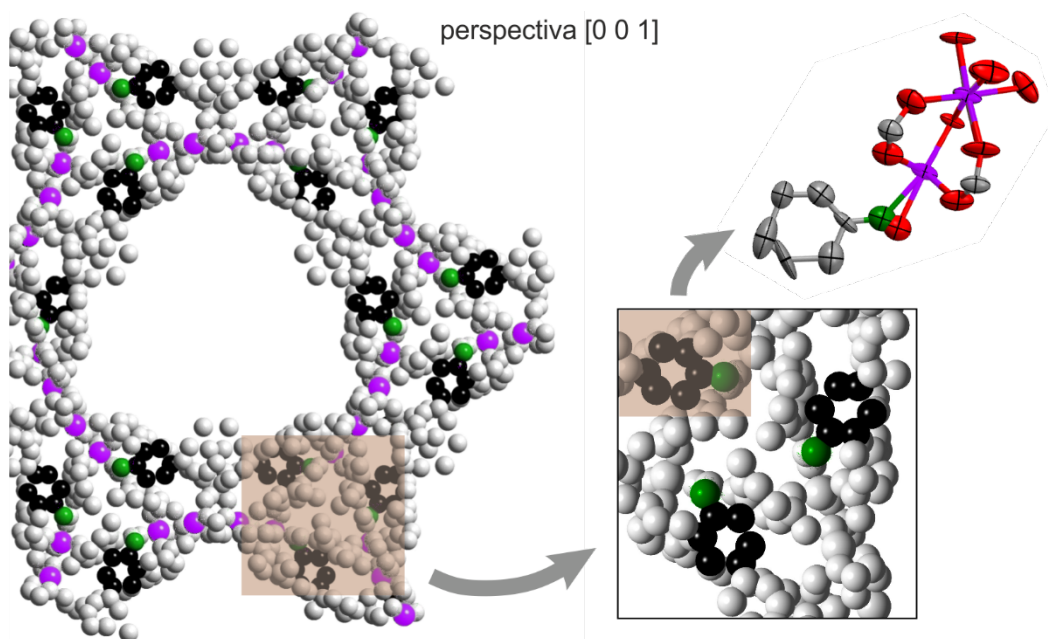
**Tabla 4.8.** Datos cristalográficos del material **InPF-110** con anilina.

<b>Código de identificación</b>	InPF-110 Aniline
<b>Fórmula química empírica</b>	C <sub>188</sub> H <sub>97,5</sub> In <sub>9</sub> N <sub>1,5</sub> O <sub>46,5</sub>
<b>Peso según fórmula / g mol<sup>-1</sup></b>	4154,55
<b>Temperatura/K</b>	250,0
<b>Sistema cristalino</b>	hexagonal
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -62c
<b>a/Å</b>	31,7180(15)
<b>b/Å</b>	31,7180(15)
<b>c/Å</b>	17,1352(9)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	90
<b>γ/°</b>	120
<b>Volumen/Å<sup>3</sup></b>	14929,0(16)
<b>Z</b>	2
<b>ρ<sub>calc</sub>/g/cm<sup>3</sup></b>	0,924
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	5,846
<b>F(000)</b>	4098,0
<b>Tamaño del cristal/mm<sup>3</sup></b>	0,2 × 0,04 × 0,04



<b>Radiación</b>	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1,54178)
<b>Rango 2<math>\theta</math> de datos recolectados/°</b>	3,216 a 130,4
<b>Rango de los índices</b>	-37 $\leq$ h $\leq$ 37, -37 $\leq$ k $\leq$ 37, -19 $\leq$ l $\leq$ 19
<b>Núm. de Reflexiones recolectadas</b>	119004
<b>Reflexiones independientes</b>	8819 [ $R_{\text{int}}$ = 0,1249, $R_{\text{sigma}}$ = 0,0468]
<b>Datos/ajustes/parámetros</b>	8819/12/420
<b>Adecuación de ajustes <math>F^2</math></b>	1,140
<b>Índices Finales R [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1$ = 0,0649, $wR_2$ = 0,1825
<b>Índices Finales R [datos globales]</b>	$R_1$ = 0,0777, $wR_2$ = 0,1939
<b>Mayor diferencia/desnivel / e <math>\text{\AA}^{-3}</math></b>	0,74/-1,18
<b>Parámetro enantiomérico</b>	0,114(6)

El análisis de los datos de difracción muestra la presencia de densidad electrónica compatible con la presencia de una molécula de anilina coordinada al átomo de indio a través del grupo amino, reemplazando parcialmente al disolvente que habitualmente se encuentra en esta posición. Otras zonas de alta densidad electrónica se localizaron cerca de la USC, pero no pudieron ser asignadas de forma inequívoca. Esto se debe al desorden de las moléculas y a su ocupación parcial (en tanto que la técnica SCXRD aporta información relativa a la media de todos los átomos del cristal que ocupan dicha posición). Habitualmente, tal y como se ha expresado en los apartados anteriores, la reacción de Strecker implica la formación de un compuesto intermedio mediante la activación del grupo carbonilo y su reacción con la amina. Sin embargo, mediante este experimento es posible disertar sobre una interacción directa de la anilina con los centros activos ácidos. Consecuentemente, una activación de ambos sustratos simultáneamente aceleraría la reacción y facilitaría la obtención del producto final. La figura a continuación (figura 4.13) resulta de la representación gráfica de los datos referentes a la estructura descrita en la tabla 4.8.



**Figura 4.13.** Representación gráfica de la estructura del material **InPF-110** en que puede observarse la anilina en las proximidades de los cationes de indio. Notese que estas moléculas se encuentran dentro de las cavidades descritas perpendiculares al poro central.

#### *Análisis comparativo de catalizadores de la reacción de Strecker presentes en la literatura*

Establecer un marco semejante al empleado en la literatura es clave a la hora de evaluar los resultados de los experimentos catalíticos. La elección de la reacción entre la acetofenona, la anilina y el TMSCN como “reacción estándar” permite comparar parámetros como el rendimiento, los tiempos o la temperatura de la reacción, y la cantidad de catalizador empleada.

La primera de las tablas, de las dos que a continuación se muestran, presenta los datos publicados relativos al empleo de catalizadores homogéneos y heterogéneos diferentes de los materiales tipo MOF (tabla 4.9). En general, es posible observar el uso de porcentajes molares de catalizador sensiblemente superiores al empleado con el material **InPF-110**. En el caso del Nafion (tabla 4.9, número 3),<sup>174</sup> la dificultad para establecer una fórmula química comparable

<sup>174</sup> Prakash, G. S., Bychinskaya, I., Marinez, E. R., Mathew, T., Olah, G. A. (2013). Nafion–Fe: A new efficient “Green” Lewis acid catalyst for the ketonic Strecker reaction. *Catalysis letters*, 143(4), 303-312.

impide aportar dicho parámetro. Así mismo, es preciso subrayar la adición de disolventes no consideradas tan convenientes en las tendencias medioambientales actuales, tales como el diclorometano y el tolueno. Por otro lado, algunos materiales requieren de temperaturas elevadas, como en el caso del bromuro de indio (tabla 4.9, número 6).<sup>175</sup> En cuanto a los tiempos de reacción, los nanoreactores de ácido sulfónico (tabla 4.9, número 2) muestran valores próximos al 100% en escasamente una hora.<sup>176</sup> Sin embargo, la metodología difiere sustancialmente de la expuesta en este trabajo, ya que requiere de un flujo constante de los reactivos a través de dichos nanoreactores. También se presentan los datos publicados empleando *o*-benzenodisulfonimida (tabla 4.9, número 1),<sup>177</sup> Ga(OTf)<sub>3</sub><sup>178</sup> (tabla 4.9, número 4) y ácidos fosfóricos derivados de BINOL (tabla 4.9, número 5).<sup>179</sup>

**Tabla 4.9.** Catalizadores homogéneos y heterogéneos de la RMC de Strecker utilizando acetofenona, anilina y TMSCN.

Núm.	Catalizador	Tipo	Condiciones de reacción	Tiempo y rendimientos
1	<i>o</i> -Benzenodisulfonimida	homogéneo	2-5 mol%; 20-25 °C	5 min-6 h; 93-95 %
2	Nanoreactores de ácido sulfónico	heterogéneo	5 mol%; 25 °C; sin disolvente	55 min; 98%
3	Nafion-Fe	heterogéneo	100 mg; 80 °C; diclorometano	6 h; 62 %

<sup>175</sup> Hamachi, Y., Katano, M., Ogiwara, Y., Sakai, N. (2016). Production of Quaternary  $\alpha$ -Aminonitriles by Means of Indium-Catalyzed Three-Component Reaction of Alkynes, Amines, and Trimethylsilyl Cyanide. *Organic letters*, 18(7), 1634-1637.

<sup>176</sup> Karimi, B., Zareyee, D. (2009). Solvent-free three component Strecker reaction of ketones using highly recyclable and hydrophobic sulfonic acid based nanoreactors. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8665-8670.

<sup>177</sup> Barbero, M., Cadamuro, S., Dughera, S., Ghigo, G. (2012). *o*-Benzenedisulfonimide and its chiral derivative as Brønsted acids catalysts for one-pot three-component Strecker reaction. Synthetic and mechanistic aspects. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(20), 4058-4068.

<sup>178</sup> Prakash, G. S., Mathew, T., Olah, G. A. (2011). Gallium (III) triflate: An efficient and a sustainable Lewis acid catalyst for organic synthetic transformations. *Accounts of chemical research*, 45(4), 565-577.

<sup>179</sup> Zhang, G. W., Zheng, D. H., Nie, J., Wang, T., Ma, J. A. (2010). Brønsted acid-catalyzed efficient Strecker reaction of ketones, amines and trimethylsilyl cyanide. *Organic & biomolecular chemistry*, 8(6), 1399-1405.

4	Ga(OTf) <sub>3</sub>	heterogéneo	5 mol%, 25 °C; diclorometano	5 h; 98 %
5	Ácidos fosfóricos derivados de BINOL	homogéneo	10 mol%, 40 °C; tolueno	24-48 h; 98 %
6	InBr <sub>3</sub>	homogéneo	10 mol%; hasta 80 °C; tolueno	27 h; 96 %

En la segunda tabla se presentan los materiales tipo MOF cuyo potencial como catalizadores de la reacción de Strecker ha sido evaluado y publicado (tabla 4.10). Una primera familia corresponde a las estructuras **In-MOF 1** e **In-MOF 2** (tabla 4.10, números 7 y 8),<sup>180</sup> los cuales precisan de porcentajes molares hasta cien veces superior al caso del **InPF-110**. El uso de diclorometano facilita la disolución del producto final de la reacción y la separación del catalizador heterogéneo, pero incrementa los costes medioambientales, al igual que ocurría en la tabla precedente.

El resto de materiales presentes en la tabla (tabla 4.10, números 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15) responden a los cimientos de partida de este trabajo, y constituyen un modelo metodológico. Sin embargo, solo uno de ellos (tabla 4.10, número 11), solución sólida entre indio y galio, alcanza el 80% de rendimiento, en cualquier caso inferior a los datos obtenidos en los experimentos presentados en los apartados anteriores. Su estudio se centró principalmente en la misma reacción pero recurriendo al benzaldehído en sustitución de la acetofenona.<sup>181</sup>

<sup>180</sup> Xia, J., Xu, J., Fan, Y., Song, T., Wang, L., Zheng, J. (2014). Indium Metal–Organic Frameworks as High-Performance Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Amino Acid Derivatives. *Inorganic chemistry*, 53(19), 10024-10026.

<sup>181</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2015). Tunable catalytic activity of solid solution metal–organic frameworks in one-pot multicomponent reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6132-6135.

**Tabla 4.10.** Catalizadores tipo MOF de la RMC de Strecker utilizando acetofenona, anilina y TMSCN.

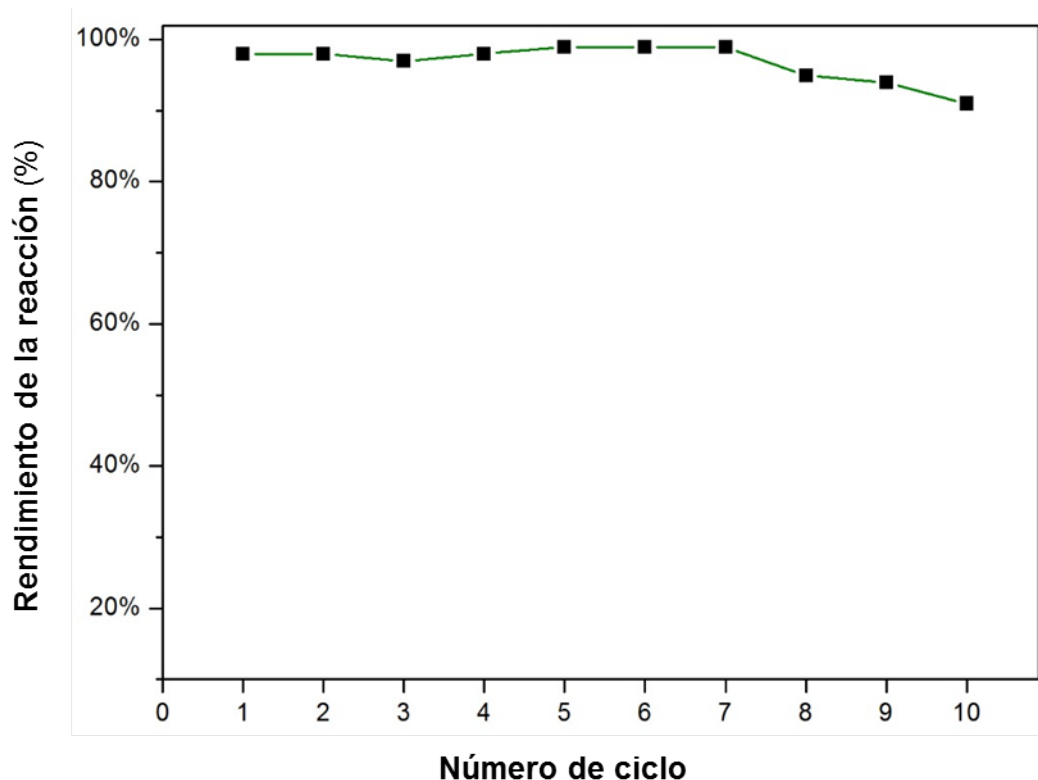
Núm.	Catalizador tipo MOF	Tipo	Condiciones de reacción	Tiempo y rendimientos
7	In-MOF 1	heterogéneo	50 mol%; 25 °C, CDCl <sub>3</sub>	96 h; 46.5 %
8	In-MOF 2	heterogéneo	50 mol%; 25 °C, CDCl <sub>3</sub>	96 h; 99.6 %
9	InGaPF-1	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	0.42 h; 50 %
10	InGaPF-2	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	0.75 h; 67 %
11	InGaPF-3	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	2 h; 80 %
12	InPF-11β	heterogéneo	2.5 mol%; 80 °C; sin disolvente	4 h; 65 %
13	InPF-11β	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	0.67 h; 67 %
14	GaPF-1	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	0.63 h; 67 %
15	AlPF-1	heterogéneo	1 mol%; 25 °C; sin disolvente	8 h; 75 %

#### *Estabilidad del catalizador y su reutilización*

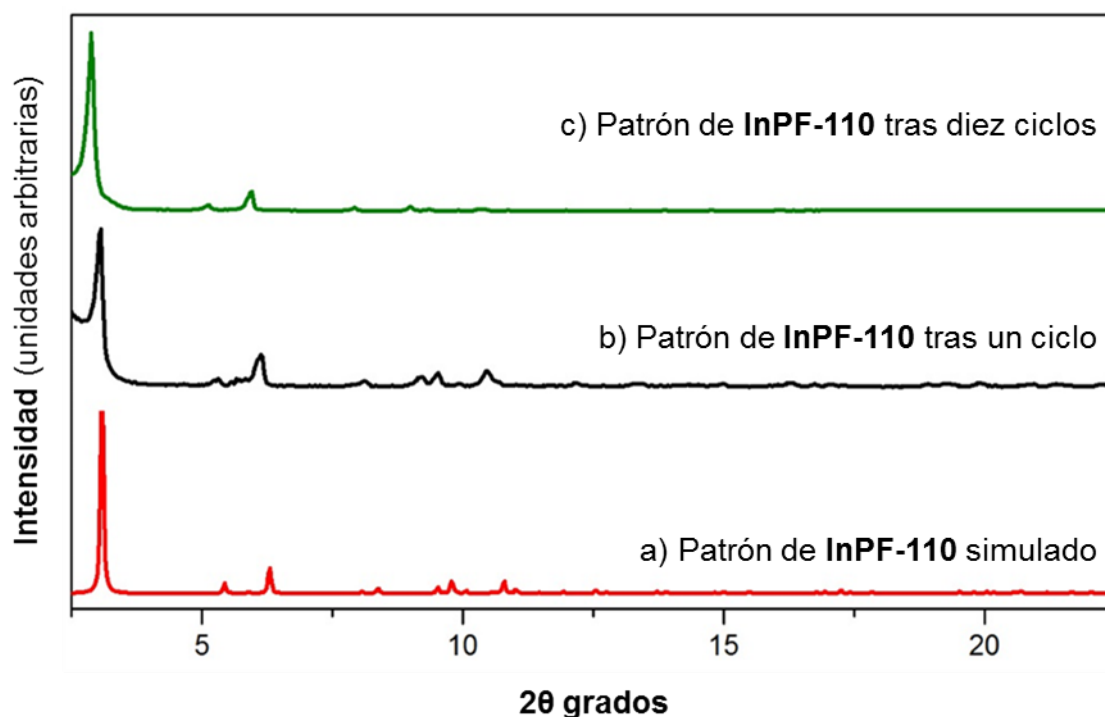
En base a los resultados expresados anteriormente, el catalizador fue sometido a nuevos experimentos con el fin de conocer su estabilidad y su potencial reciclaje. En primer lugar se realizó, en las mismas condiciones, la “reacción

estándar” escalada por un factor de cinco, resultando satisfactoriamente (tabla 4.5, reacción número 9).

Además, el catalizador se reutilizó en un total de hasta 10 ciclos. Después del filtrado del material, este ha sido sometido a tres lavados con el disolvente correspondiente y, posteriormente, secado durante la noche con el mismo procedimiento metodológico descrito con anterioridad. Tras cada reacción, mediante la difracción de rayos X se comprobó la cristalinidad y la estabilidad del material.



**Figura 4.14.** Rendimiento de la reacción de Strecker empleando físicamente el mismo catalizador hasta en un total de diez reacciones sucesivas.



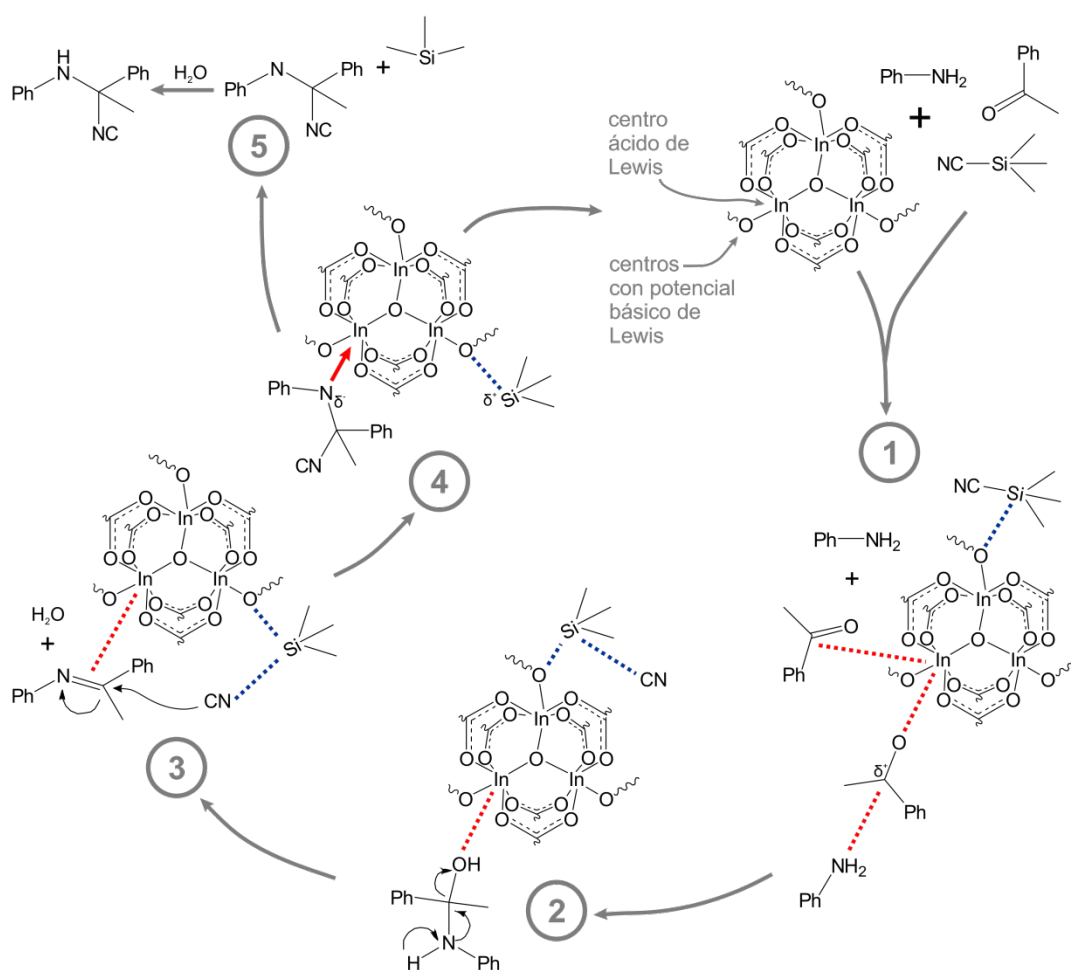
**Figura 4.15.** De abajo arriba, patrón simulado del material **InPF-110** en rojo, tras una reacción en negro, y tras los diez ciclos, en verde.

Finalmente, cabe destacar la realización de una prueba de lixiviación. La mezcla de los reactivos de la reacción estándar permaneció cinco minutos en las condiciones descritas. Inmediatamente después, el líquido se separó del catalizador y se depositó en otro tubo previamente preparado. Tras veinticuatro horas, el análisis mostró la presencia de subproductos no deseados, recalcando la importancia del catalizador para que la reacción se lleve a cabo de forma completa y selectivamente.

#### 4.7 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción

El mecanismo de la reacción propuesto (figura 4.16), tal y como puede observarse en el esquema, arrancaría a partir de la condensación entre la acetofenona y la anilina, formando un intermedio de reacción inestable: la carbinolamina. La gran cantidad de centros activos pudiera favorecer una obtención simultánea de este intermedio en mayores proporciones (como se

representa en el punto 1 de la figura) para dar paso rápidamente, por deshidratación e interacción del centro activo ácido, a la formación de la imina. La basicidad de la misma y la acidez del indio propiciaría la acción del TMSCN, cuya posible pentacoordinación del silicio incrementaría su capacidad nucleófila. La adición de este tercer elemento limitaría la reversibilidad de la condensación primera de la amina, y favorecería la obtención del producto final deseado.



**Figura 4.16.** Mecanismo de la reacción de Strecker para el material tipo MOF InPF-110. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.



#### 4.8 Observaciones principales y estado de la contrastación

A partir de los resultados y datos previos, se realizan las siguientes observaciones.

**Ø1:** La combinación de 99 mg de nitrato de indio polihidratado y 66 mg de conector H<sub>3</sub>btb en un recipiente tipo Teflon de 23 mL, disueltos en 2,5 mL de N,N-dimetilformamida y 0,8 mL de ácido nítrico concentrado proporciona el material **InPF-110** en condiciones de máxima pureza.

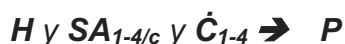
**Ø2:** El estudio cristalográfico y cristaloquímico de la estructura muestra un espacio accesible del 55,8%. La superficie expuesta gracias a la porosidad permite la presencia de un número alto de centros ácidos de Lewis. Este hecho confirma la toma en consideración de **Ĉ<sub>4</sub>**.

**Ø3:** El empleo del material **InPF-110** en la reacción de Strecker parece favorecer la obtención selectiva del producto final con un rendimiento superior al 99%. El empleo de reactivos diferentes muestra buenos resultados en general para una amplia variedad de cetonas y aminas.

**Ø4:** La detección, mediante SCXRD, de anilina en el entorno de coordinación de uno de los cationes de indio de la USC prueba que los reactivos penetran en el interior del poro e interaccionan con los centros activos ácidos.

**Ø5:** El mecanismo propuesto satisface lo observado a lo largo de los experimentos catalíticos y su dinámica implica que los reactivos atraviesan el interior del poro para entrar en contacto con los centros activos.

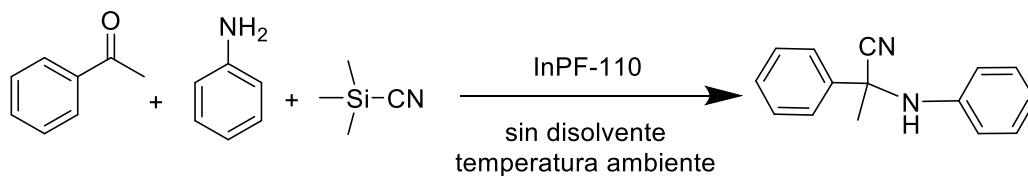
Por lo tanto,



Las observaciones **Ø1** a **Ø5** constituyen la comprobación directa de la predicción **P**. Esta se ve satisfecha, por lo que a priori, el planteamiento hipotético **H** se considera correcto en este punto de la contrastación, en base a los supuestos auxiliares (**SA**) y las condiciones (**Ĉ**) propuestas.

## 4.9 Anexo

A continuación se incluyen los espectros y los gráficos de la caracterización de los productos incluidos en los diversos epígrafes de la presente parte.



### 2-Fenil-2-(fenilamino)propanonitrilo

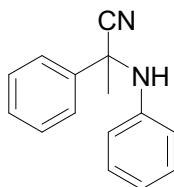


Tabla 4.6 y 4.7, números 2, 3 y 4.

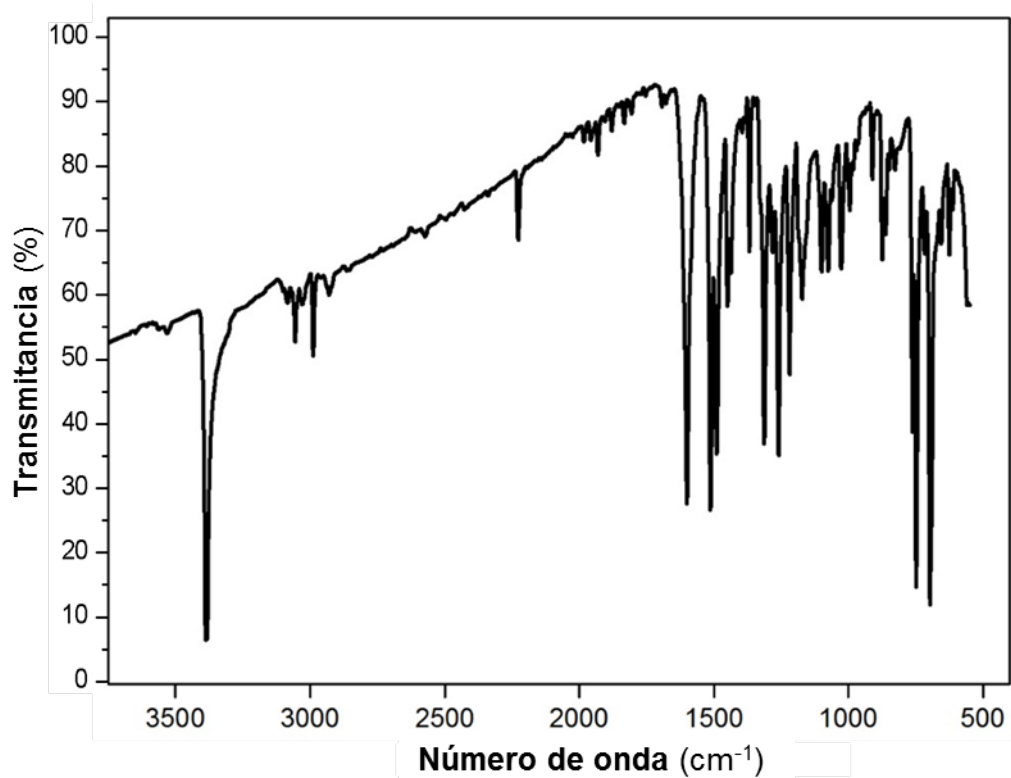
Número de registro CAS 17424-68-9.

Sólido blanco, soluble en cloroformo y diclorometano.

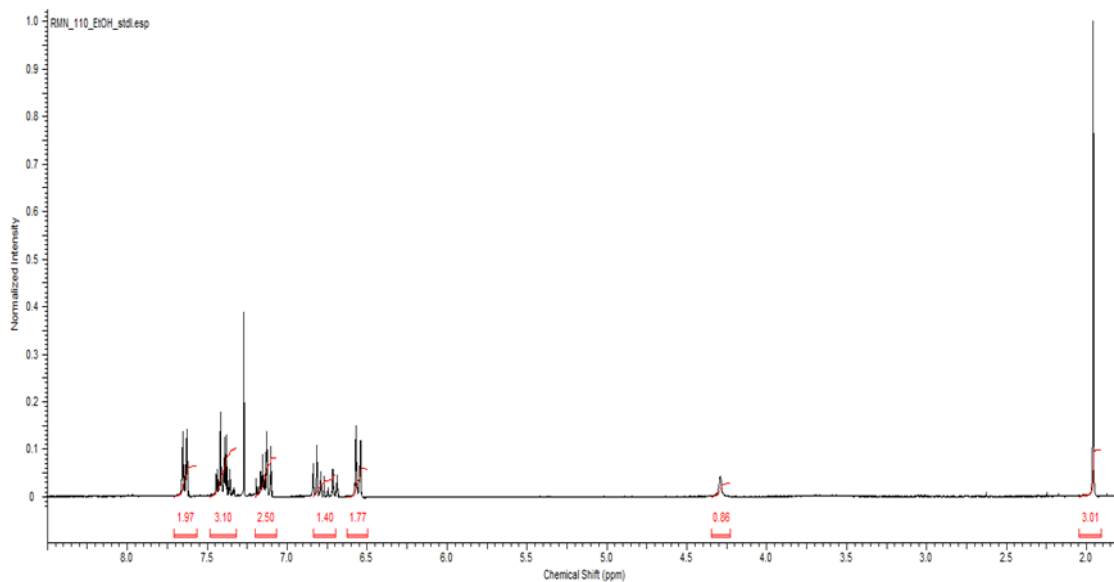
NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.96 (s, 3H), 4.29 (brs, 1H, NH), 6.54-6.57 (d, 2H), 6.79-6.84 (t, 1H), 7.10-7.15 (t, 2H), 7.38-7.42 (m, 3H), 7.62-7.66 (m, 2H).

IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3387  $\nu(\text{N-H})$ , 3053, 2991, 2221  $\nu(\text{C-N})$ , 1600, 1513, 1482, 1446, 1374, 1312, 1262, 1215, 1169, 1102, 1066, 913, 856, 743, 692, 625.

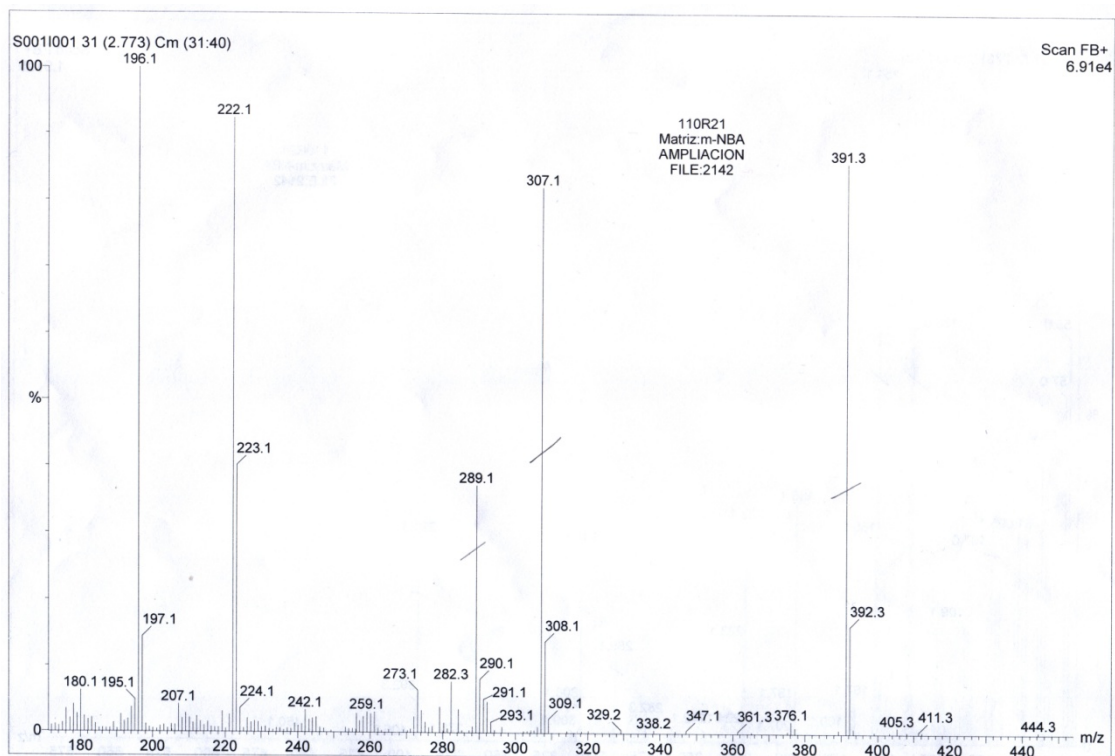
FAB:  $m/z$ : 222  $[\text{M}^+]$ , 222, 196, 180.



**Figura 4.A1.** Espectrograma de infrarrojos de 2-fenil-2-(fenilamino)propanonitrilo, de acuerdo con las señales más significativas enumeradas en el párrafo previo.

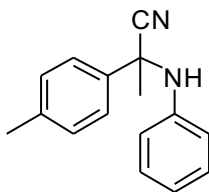


**Figura 4.A2.** Espectro de NMR  $^1\text{H}$  de 2-fenil-2-(fenilamino)propanonitrilo.



**Figura 4.A3.** Espectro de masas exactas de 2-fenil-2-(fenilamino)propanonitrilo.

#### **$\alpha$ ,4-dimetil- $\alpha$ -(fenilamino)benzenoacetnitrilo**



*Tabla 4.6, números 10 y 11.*

Número de registro CAS 17424-69-0.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.95 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 4.27 (brs, 1H, NH), 6.56-6.59 (d, 2H), 6.80-6.85 (t, 1H), 7.11-7.17 (m, 2H), 7.21-7.24 (d, 2H), 7.51-7.54 (d, 2H).

#### 4-cloro- $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(fenilamino)benzenoacetonitrilo

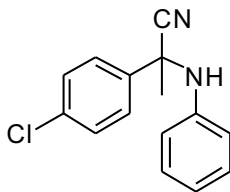


Tabla 4.6, números 12 y 13.

Número de registro CAS 17424-70-3.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (s, 3H), 4.28 (brs, 1H, NH), 6.52-6.55 (d, 2H), 6.81-6.86 (t, 1H), 7.12-7.17 (m, 2H), 7.37-7.40 (d, 2H), 7.56-7.59 (d, 2H).

#### $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(fenilamino)benzenopropanonitrilo

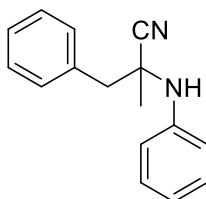


Tabla 4.6, número 14.

Número de registro CAS 203123-40-4.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.66 (s, 3H), 3.15-3.34 (dd, 2H), 3.70 (brs, 1H, NH), 6.70-6.73 (d, 2H), 6.76-6.81 (t, 1H), 7.25-7.42 (m, 7H).

#### 2-metil-2-(fenilamino)hexanonitrilo

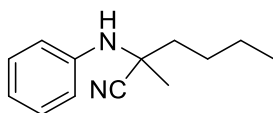


Tabla 4.6, números 15 y 16.

Número de registro CAS 516448-17-2.

GC-MS; tiempo de retención: 13,1 minutos (método: desde 80 a 220  $^{\circ}\text{C}$ , tasa de incremento de 9  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). MS: 175, 160, 147, 133, 119, 105, 93, 78.

## 2-etil-2-(fenilamino)pentanonitrilo

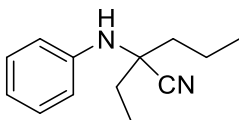


Tabla 4.6, número 17.

Número de registro CAS 1701631-00-6.

GC-MS; tiempo de retención: 12,8 min (método: desde 80 a 220 °C, tasa de incremento de 9 °C/min). MS: 175, 160, 147, 133, 118, 105, 94, 78; FAB: m/z: 202 [M+], 176, 132, 94.

## 1-(fenilamino)ciclopentanocarbonitrilo

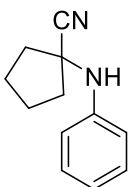


Tabla 4.6, números 18 y 19.

Número de registro CAS 6636-92-6.

NMR <sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.85-1.95 (m, 4H), 2.11-2.21 (m, 2H), 2.35-2.45 (m, 2H), 3.86 (brs, 1H, NH), 6.82-6.91 (m, 3H), 7.23-7.29 (m, 2H).

## 1-(fenilamino)ciclohexanocarbonitrilo

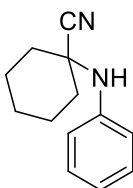
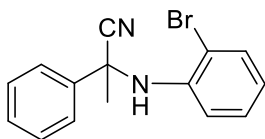


Tabla 4.6, número 20.

Número de registro CAS 64269-06-3.

NMR <sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62-1.83 (m, 6H), 2.32-2.40 (m, 4H), 3.26 (brs, 1H, NH), 6.90-6.96 (m, 3H), 7.23-7.28 (m, 2H).

**$\alpha$ -[(2-bromofenil)amino]- $\alpha$ -metil-benzoacetonitrilo**

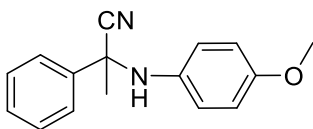


*Tabla 4.7, número 25.*

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.04 (s, 3H), 3.65 (brs, 1H, NH), 6.39-6.42 (d, 1H), 6.61-6.70 (m, 1H), 6.97-7.02 (t, 1H), 7.34-7.50 (m, 5H), 7.59-7.62 (d, 1H).  
NMR  $^{13}\text{C}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.23 (s, 1C), 56.74 (s, 1C,  $\text{C}_{\text{cuaternario}}$ ), 110.91 (s, 1C), 115.07 (s, 1C), 120.32 (s, 1C, CN), 127.96-129.95 (ss,  $\text{C}_{\text{aromaticos}}$ ), 132.45 (s, 1C), 139.16 (s, 1C).

FAB: m/z: 301  $[\text{M}^+]$ , 274, 221, 171, 154, 130.

**$\alpha$ -[(4-metoxifenil)amino]- $\alpha$ -metilbenzoacetonitrilo**

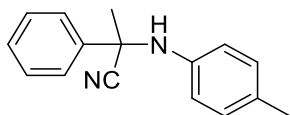


*Tabla 2, número 26.*

Número de registro CAS 81512-12-1.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.02 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.80 (brs, 1H, NH), 6.64-6.72 (m, 4H), 7.38-7.42 (m, 3H), 7.64-7.67 (m, 2H).

**$\alpha$ -metil- $\alpha$ -[(4-metilfenil)amino]benzoacetonitrilo**

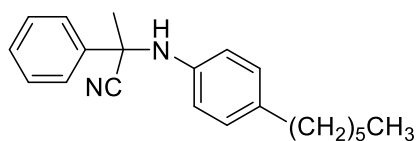


*Tabla 4.7, números 27 y 28.*

Número de registro CAS 81512-08-5.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 4.15 (brs, 1H, NH), 6.46-6.49 (d, 2H), 6.92-6.95 (d, 2H), 7.35-7.44 (m, 3H), 7.62-7.66 (m, 2H).

**$\alpha$ -metil- $\alpha$ -[(4-hexilfenil)amino]benzenoacetonitrilo**



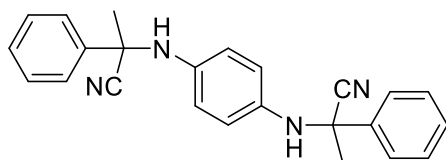
*Tabla 4.7, números 29 y 30.*

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85-0.89 (m, 3H), 1.27-1.34 (m, 6H), 1.47-1.52 (t, 2H), 1.94 (s, 3H), 2.43-2.48 (t, 2H), 4.15 (brs, 1H, NH), 6.47-6.50 (m, 2H), 6.92-6.95 (m, 2H), 7.35-7.44 (m, 3H), 7.63-7.66 (m, 2H).

NMR  $^{13}\text{C}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.15 (s, 1C), 22.65 (s, 1C), 29.05 (s, 1C), 31.55 (s, 1C), 31.78 (s, 1C), 33.27 (s, 1C), 35.10 (s, 1C), 57.46 (s, 1C,  $\text{C}_{\text{cuaternario}}$ ), 116.06 (s, 1C), 124.99 (s, 1C, CN), 128.54 (s, 2C), 128.89 (s, 3C), 129.21 (s, 2C), 134.56 (s, 1C), 140.25 (s, 1C), 141.41 (s, 1C).

FAB: m/z: 306  $[\text{M}^+]$ , 280, 264, 235, 222, 208, 196, 165, 177, 130, 106, 91, 77.

**$\alpha,\alpha'$ -(1,4-fenilenediimino)bis( $\alpha$ -metil)-benzenoacetonitrilo**



*Tabla 4.7, números 31 y 32.*

Número de registro CAS 866491-00-1.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.88 (s, 6H), 3.93 (brs, 2H, NH), 6.40-6.41 (d, 4H), 7.36-7.41 (m, 6H), 7.59-7.63 (m, 4H).



## Parte Quinta

### Estudio de caso: Sobre el diseño de dos materiales laminares, neutro (InPF-50) y aniónico (InPF-51), su estudio comparativo de la actividad catalítica y de sus mecanismos en el marco de la reacción multicomponente de Ugi.

“Y cultivemos, repito, nuestro jardín —según decía Voltaire—, cumpliendo en lo posible el doble y austero deber de hombres y patriotas. Para el biólogo, el ideal supremo consiste en resolver el enigma del propio yo, contribuyendo a esclarecer al mismo tiempo el formidable misterio que nos rodea. No importa que nuestra labor sea prematura e incompleta; de pasada, y en tanto alborea el ansiado ideal, el mundo se dulcificará gradualmente para el hombre. La Naturaleza nos es hostil porque no la conocemos: sus crueldades representan la venganza contra nuestra indiferencia. Escuchar sus latidos íntimos con el fervor de apasionada curiosidad, equivale a descifrar sus secretos: es convertir la iracunda madrastra en tiernísima madre. ¿En qué más noble y humanitaria empresa cabe emplear la inteligencia?...”

Santiago Ramón y Cajal. *Recuerdos de mi vida*  
182

Con el fin de realizar una contrastación eficiente del planteamiento hipotético, las observaciones realizadas en la parte cuarta para confirmar la predicción resultan insuficientes. Por esta razón, se presenta un segundo caso cuyo estudio responde al esquema general siguiente:

**no H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-3/5</sub> ➔ probablemente no P**

Es decir, es necesario comprobar si la negación del planteamiento de partida expuesto tiene como consecuencia la ausencia de una predicción afirmativa. La importancia de este paso es crucial. En este sentido, se incorpora el concepto de probabilidad. De esta forma se evita afirmar que únicamente **H** es válido para la observación de **P**. Por el contrario, el trabajo debe realizarse sin establecer elementos adicionales que modifiquen la naturaleza de la experimentación o condicionen su interpretación. Consecuentemente, lo que se propone es un análisis en donde se sustituye la condición inicial relacionada con la porosidad (**Ĉ<sub>4</sub>**) por una en donde dicha característica no se encuentra presente (**Ĉ<sub>5</sub>**).

---

<sup>182</sup> Ramón y Cajal, S. (1923). *Recuerdos de mi vida*. Madrid, España: Imprenta de Juan Pueyo, p. 408.

El segundo estudio de caso, protagonista de la parte quinta, ahonda en el empleo de dos materiales tipo MOF laminares de indio, y carentes de porosidad. Los efectos de los cambios topológicos y cristaloquímicos y sus consecuencias en la actividad catalítica de las reacciones son objeto de examen a continuación.

### 5.1 Procesos de síntesis y diseño de los materiales InPF-50 e InPF-51

Durante el proceso de síntesis del material anteriormente descrito, **InPF-110**, se observó la presencia de una segunda fase cristalina bajo ciertas condiciones de síntesis. La formación de esta nueva fase se vio favorecida al rebajar la temperatura de los 150 °C a los 120 °C. A partir de entonces, la búsqueda de las condiciones óptimas para aislar de forma pura esta segunda fase fue relativamente sencilla. Si se mantienen las circunstancias de las síntesis ya realizadas, en lo que respecta a la adición del metal, de la molécula conectora y de la combinación de disolventes, la modificación de la temperatura permite la desaparición paulatina del material poroso a favor de la nueva fase laminar. Así mismo, la inclusión del ácido pivalico también propició la cristalización de esta última, aunque tal inclusión no forma parte del actual trabajo y constituye un punto de partida de estudios posteriores.

Tras fijar en 120 °C la temperatura a la que se introdujo el autoclave en la estufa, se redujo en un tercio la cantidad de metal con respecto a lo destinado para el material **InPF-110** (hasta los 0,20 mmol de nitrato de indio) y se ajustó a 1 mL la adición de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Finalmente, se observó que los cristales crecían paulatinamente, adquiriendo dimensiones considerables (a veces próximas al milímetro) cuando pasaban un mínimo de 48 horas, en un medio con la cantidad de ácido señalado presente. Descartando el tamaño de los individuos, esta cantidad resultó óptima para la obtención del mayor de los rendimientos observados, un 52% (en relación al peso del metal indio introducido en el autoclave). En cualquier caso, el material se prepara en condiciones de máxima pureza cuando el medio contiene entre 0,2 y 1,2 mL de  $\text{HNO}_3$ .

La receta empleada para la síntesis de los totales necesarios del material **InPF-50** se fijó en función de las observaciones realizadas. Por lo tanto, en un contenedor de Teflon de 23 mL de capacidad se introducen 60 mg de nitrato de indio polihidratado (0,20 mmol de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y 66 mg de conector  $\text{H}_3\text{btb}$  (0,15 mmol). Seguidamente, se añadieron, por este orden, 2,5

mL de N,N-dimetilformamida y 1 mL de ácido nítrico concentrado (69,5% en peso en agua). La mezcla se introdujo en una estufa precalentada a 120 °C, por un tiempo total de 48 horas. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento de la reacción se calculó, tal y como se comentó en el párrafo precedente, tras el centrifugado, lavado y secado del material, en un 52%.

El nuevo material obtenido, denominado **InPF-50**, fue analizado desde perspectivas estructurales y cristalquímicas. Sus propiedades cumplen con las condiciones imprescindibles en esta fase de la contrastación, al presentar una estructura laminar, donde no se aprecian presencia de porosidad accesible. Las láminas son eléctricamente neutras y no requieren de compensación de cargas mediante algún tipo de contraión. Ante estos resultados, se pensó en la posibilidad de diseñar un segundo material que, además de lo comentado, presentara un armazón cargado positiva o negativamente, y que por tanto requiriera de un contraión que compense la carga. Partiendo de las condiciones previas, se decidió cambiar la sal de indio empleada. Pruebas realizadas mediante el cambio de la sal de partida propiciaron la cristalización de una segunda fase. Mientras que la introducción de iones fluoruro o acetato proporcionaron el material **InPF-50**, algo diferente se observó mediante el empleo de cloruro. Su participación en la estructura dio lugar a un material diferente. Los resultados se muestran en la tabla a continuación (tabla 5.1).

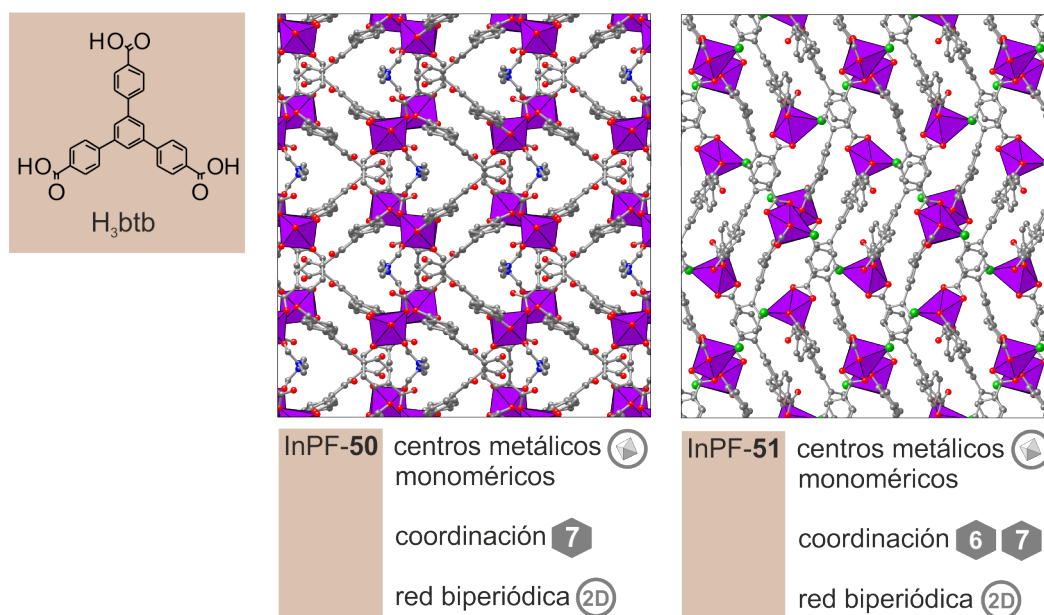
**Tabla 5.1.** Síntesis de los materiales **InPF-50** e **InPF-51** mediante el empleo de diversas sales de indio.

<b>In(■)<sub>3</sub> 0,20 mmol</b>	<b>Ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>DMF (mL)</b>	<b>h/ °C</b>	<b>Producto</b>
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1	2,5	24 h/ 120 °C	<b>InPF-50</b>
In(OAc) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1	2,5	24 h/ 120 °C 24 h/ 150 °C	<b>InPF-50</b> <b>InPF-50</b>
InF <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1	2,5	24 h/ 120 °C 24 h/ 150 °C	<b>InPF-50</b> <b>InPF-50</b>
InCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	0,8	2,5	24 h/ 150 °C	<b>InPF-51</b>
<i>Todas las reacciones se realizaron con 0,15 mmol de H<sub>3</sub>btb y 0,20 mmol de la sal de Indio seleccionada.</i>				

Los análisis de difracción de rayos X, tanto de polvo policristalino como de monocristal mostraron que ora se utilice el nitrato y el acetato, ora se sintetice

con el fluoruro, se encontraría la misma fase **InPF-50** en todos los casos. Sin embargo, en el marco de diversos experimentos en los que también se empleó el cloruro de galio con el fin de incorporar un segundo catión metálico a este último material (como ya se mostró en la figura 1.17 de la introducción), se observó que uno nuevo denominado **InPF-51**. A partir de entonces, se eliminó el cloruro de galio y se trabajó con la misma sal de indio en vez de nitrato, se ajustaron las cantidades de ácido nítrico añadido para la síntesis de este último, evitando la aparición de subproductos (añadiéndose 0,8 mL en total). El estudio posterior del material, descrito debidamente unas páginas más adelante, mostró que se trataba de una estructura con diversas similitudes hacia el **InPF-50**, principalmente al tratarse de un compuesto con una estructura laminar, pero en este caso con presencia de una molécula de dimetilamina protonada, localizada próxima a cada átomo de indio para compensar el carácter aniónico del esqueleto principal (figura 5.1).

En el caso del material **InPF-51**, las condiciones óptimas fijadas para el material InPF-51 fueron las siguientes. Un total de 60 mg de  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,20 mmol) y 66 mg de 1,3,5-tris(4-carboxiphenil)benzeno ( $\text{H}_3\text{btb}$ ; 0,15 mmol) se deben disolver en 2,5 mL de DMF y 0,8 mL de ácido nítrico. Posteriormente, el autoclave se introduce en una estufa precalentada a 150 °C por un período de 24 horas. El rendimiento total se estima en un 58%. Una primera vista de ambos materiales se representa en la figura 5.1, a continuación.



**Figura 5.1.** Las representaciones gráficas de la figura corresponden a los materiales **InPF-50** ( $[\text{In}(\text{btb})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{L}$ ), primero a la izquierda, vista paralela al eje cristalográfico *a*, e **InPF-51** ( $[\text{In}_2(\text{btb})_2(\text{Cl})_2]^{2-} \cdot [\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2^{2+} \cdot \text{L}$ ), cuya imagen responde a una vista perpendicular a los ejes *b* y *c*.

## 5.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF InPF-50

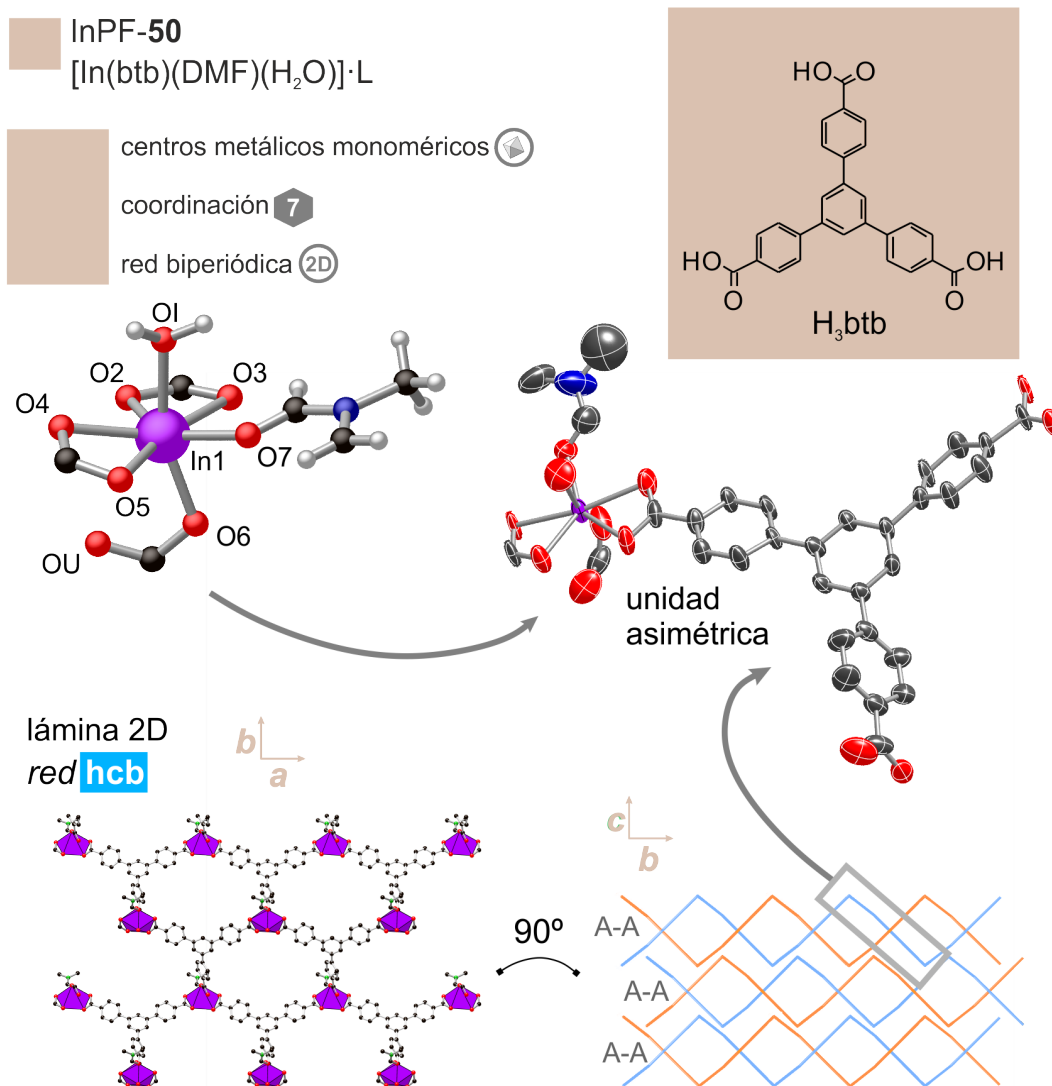
Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal permitieron obtener la estructura del material **InPF-50**. La tabla a continuación muestra los principales datos cristalográficos (tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Principales datos cristalográficos de la estructura **InPF-50**.

Código de identificación	InPF-50
Fórmula química empírica	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> InNO <sub>10,5</sub>
Peso según fórmula/g·mol <sup>-1</sup>	675,27
Temperatura/K	250
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbcn</i>
a/Å	17,5574(8)
b/Å	20,8944(9)
c/Å	16,8168(8)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å <sup>3</sup>	6169,3(5)
Z	8
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1,454
μ/mm <sup>-1</sup>	6,623
F(000)	2704,0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0,175 × 0,175 × 0,075
Radiación	CuKα (λ = 1,54178)
Rango 2θ de datos recolectados/°	6,576 a 130,532
Rango de los índices	-20 ≤ h ≤ 20, -24 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 19
Núm. de reflexiones recolectadas	30660
Reflexiones independientes	5195 [R <sub>int</sub> = 0,0600, R <sub>sigma</sub> = 0,0389]
Datos/ajustes/parámetros	5195/0/378
Adecuación de ajustes F <sup>2</sup>	1,158
Índices Finales R [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0866, wR <sub>2</sub> = 0,2445
Índices Finales R [datos globales]	R <sub>1</sub> = 0,1008, wR <sub>2</sub> = 0,2618
Mayor diferencia/desnivel / e Å <sup>-3</sup>	1,17/-1,23

Como es posible observar, el estudio mediante difracción de rayos X concluye que el material cristaliza acorde al grupo espacial *Pbcn*, cuyas medidas se rigen por el sistema ortorrómbico. Sus parámetros de red son  $a = 17,5574(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,8944(9) \text{ \AA}$ , y  $c = 16,8168(8) \text{ \AA}$ .

En la presente ocasión la parte inorgánica está constituida por un catión en un único sitio cristalográfico cuyo entorno se muestra heptacoordinado (figura 5.2). Este centro de indio está enlazado a tres grupos carboxilato pertenecientes a un número homólogo de conectores orgánicos  $\text{btb}^{-3}$ . Cada una de las moléculas presenta dos carboxilatos por los que ambos oxígenos establecen un enlace tipo pinza, frente a un tercer extremo en donde el carboxilato se une al metal mediante uno de los oxígenos ( $\eta_1$ ). Los restantes elementos del entorno de coordinación corresponden a átomos de oxígeno pertenecientes a una molécula de DMF y a otra de  $\text{H}_2\text{O}$  (denominados *L* en las fórmulas químicas propuestas). La recogida de datos de una docena de cristales mostró que estas dos moléculas de disolvente se encuentran siempre en los cristales recién sintetizados. Pero, tras procesos de lavado o inmersión de los mismos en etanol, metanol y agua, la molécula de DMF era intercambiada con facilidad por los compuestos mencionados.



**Figura 5.2.** La figura aporta los datos característicos de la estructura **InPF-50**. En orden, de izquierda a derecha y de arriba abajo, se enumeran la fórmula química y algunos aspectos estructurales destacados, la molécula orgánica, la coordinación del catión de indio junto a la representación de la unidad asimétrica con los parámetros de desplazamiento anisotrópico, y su encuadre en el marco general de la estructura, representada tras su estudio topológico. Recuérdese, que la misma perspectiva puede observarse en la figura 5.1, mientras que los detalles del pliegue de las láminas se analizan a continuación y se muestran en la figura 5.3.

La tabla a continuación expone los principales valores de los enlaces de la esfera del centro metálico (tabla 5.3).

**Tabla 5.3.** Parámetros principales de la estructura del material **InPF-50**.

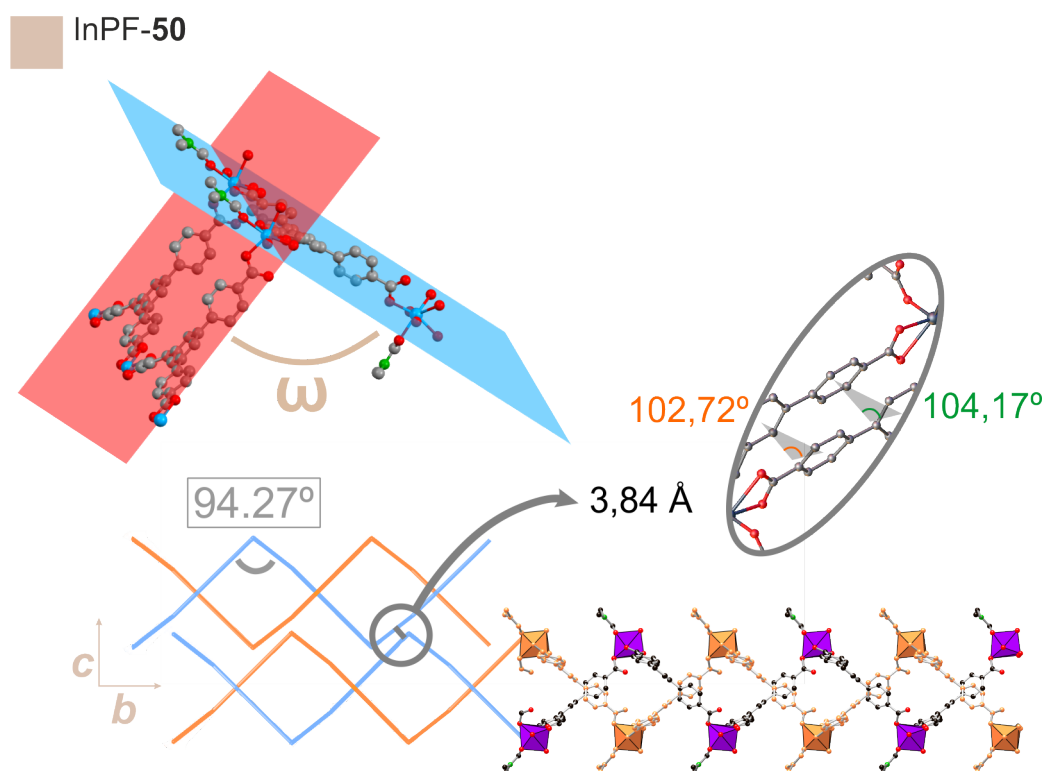
Parámetro de enlace	Distancia (Å)	Parámetro de enlace	Distancia (Å)
In1-O1 (H <sub>2</sub> O)	2,233(10)	In1-O5	2,412(8)
In1-O2	2,258(6)	In1-O6	2,114(8)
In1-O3	2,304(6)	In1-O7 (DMF)	2,208(8)
In1-O4	2,186(7)	In1-OU (no coord.)	2,876(8)

En base a lo referenciado por las bases de datos, los parámetros de enlace In-O del material **InPF-50** listados en la tabla se encuentran alrededor de los valores medios y habituales de los histogramas relativos a las estructuras tipo MOF cuyo centro metálico heptacoordinado es ocupado por este catión.<sup>183</sup>

A partir de lo expuesto, las USC descritas están conectadas entre sí a través de las moléculas orgánicas, las cuales relacionan tres centros metálicos. El resultado es un conjunto de capas periódicas en dos dimensiones del espacio (figuras 5.2 y 5.3). Las láminas se organizan en parejas, las cuales se interpenetran mutuamente, en forma de serpenteo. Estas parejas se apilan a lo largo del eje c, con una distancia entre la antecedente y la consecuente de 3,84 Å (figura 5.3). Ello se debe a las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  debido al apilamiento entre los anillos aromáticos de cada par de láminas, hecho que, como se ha visto, parece ser habitual en el caso del H<sub>3</sub>btb (el apilamiento presenta unos ángulos de decalaje de 102,72° y 104,17° para cada uno de los dos anillos de cada molécula orgánica que presenta la interacción, como puede observarse en la figura 5.3). El zigzag de las mismas crea una serie de planos virtuales, tomando como referencia los átomos de indio unidos por una misma molécula conectora. Estos planos conforman un ángulo  $\omega$ , que diferencia la estructura del **InPF-50** de la del material **InPF-51**. El valor de este pliegue es de 94,27° para **InPF-50**. La escasa porosidad restante, consecuencia de la disposición espacial descrita, permite únicamente realizar el intercambio de las moléculas de DMF, agua o etanol coordinadas al indio.

<sup>183</sup> El análisis de los valores de los parámetros de enlace de los materiales tipo MOF de indio se encuentra en la tabla 3 de Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.



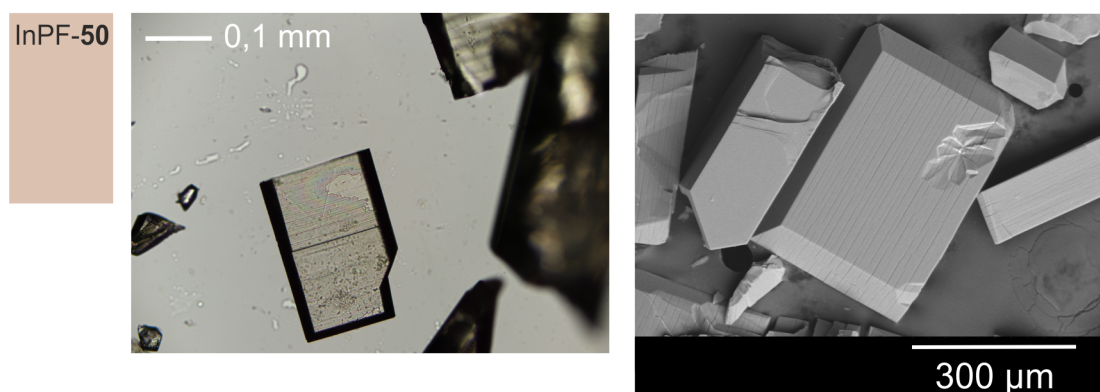


**Figura 5.3.** Zigzag de las láminas del material tipo MOF **InPF-50** así como la representación de los planos mediante los cuales se han medido los ángulos correspondientes y la interacción  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos del H<sub>3</sub>btb.

Mediante el estudio topológico se observan dos nodos triconectados, que corresponden a los átomos de indio y a los centroides de los anillos centrales de cada molécula orgánica. De acuerdo a esto, la red se clasifica como de tipo **hcb**.<sup>184</sup>

Cuando los cristales son observados mediante el microscopio óptico, se aprecian con claridad los planos de exfoliación (figura 5.4). Estos destacan especialmente al ser vistos mediante microscopio electrónico de barrido. Corresponden a superficies paralelas al parámetro cristalográfico  $c$ . La observación de los cristales mediante estas dos técnicas ha permitido estudiar el hábito y las características del material **InPF-50**.

<sup>184</sup> Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 14(7), 3576-3586.



**Figura 5.4.** A la izquierda, cristales vistos mediante microscopio óptico, a la derecha, imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM).

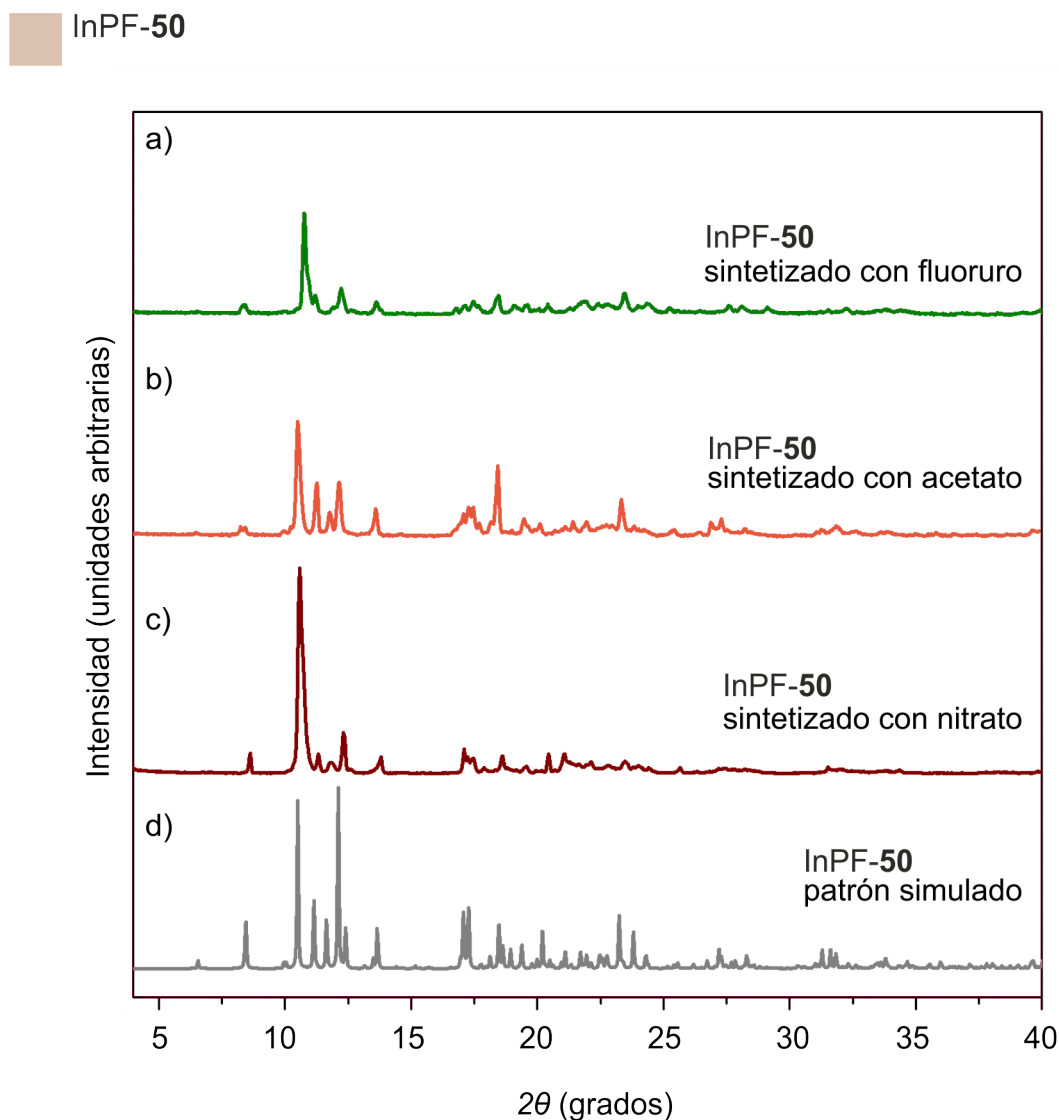
### 5.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF InPF-50

La síntesis de la cantidad necesaria para completar la caracterización se realiza mediante la adición del material obtenido individualmente en múltiples síntesis, según el proceso mencionado. Los cristales de **InPF-50** muestran un tono fuertemente amarillento, constituyendo bloques prismáticos de considerables dimensiones (siendo habituales valores de entre 0,1 y 0,5 mm, alcanzando el milímetro de lado en algunos casos, figura 5.4). Los cristales se separan mediante centrifugado, y se realiza primero un lavado con 2,5 mL DMF y agua y, consecutivamente se suceden tres ciclos de lavado y centrifugado con 2,5 mL de etanol. Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal permiten dilucidar la formulación química del material:  $[\text{In}(\text{btb})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot L$ , en el que *btb* representa el anión orgánico desprotonado,  $\text{btb}^{-3}$ , mientras que *L* lo constituyen las moléculas de disolvente. Tras secar el material a temperatura ambiente, se realiza su caracterización mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, a fin de evaluar la pureza de la fase obtenida y proceder así al resto de la caracterización fisicoquímica: análisis químico elemental, análisis termogravimétrico y espectrometría infrarroja.

#### *Difracción de rayos X de polvo cristalino*

La pureza del material y su cristalinidad se contrastan mediante el análisis del difractograma de rayos X de polvo cristalino por comparación con el simulado a partir de la estructura cristalina. La orientación preferente de los cristales se refleja en la diferencia en la intensidad relativa de diversos picos, principalmente los correspondientes a los planos cuyos índices son (0 2 0), (0

4 0), (0 0 2), (1 2 1), (2 1 1) y (3 0 2) (cuyas reflexiones  $2\theta$  son  $8,50^\circ$ ;  $17,01^\circ$ ;  $10,53^\circ$ ;  $11,18^\circ$ ,  $12,16^\circ$  y  $18,49^\circ$  respectivamente) (figura 5.5).

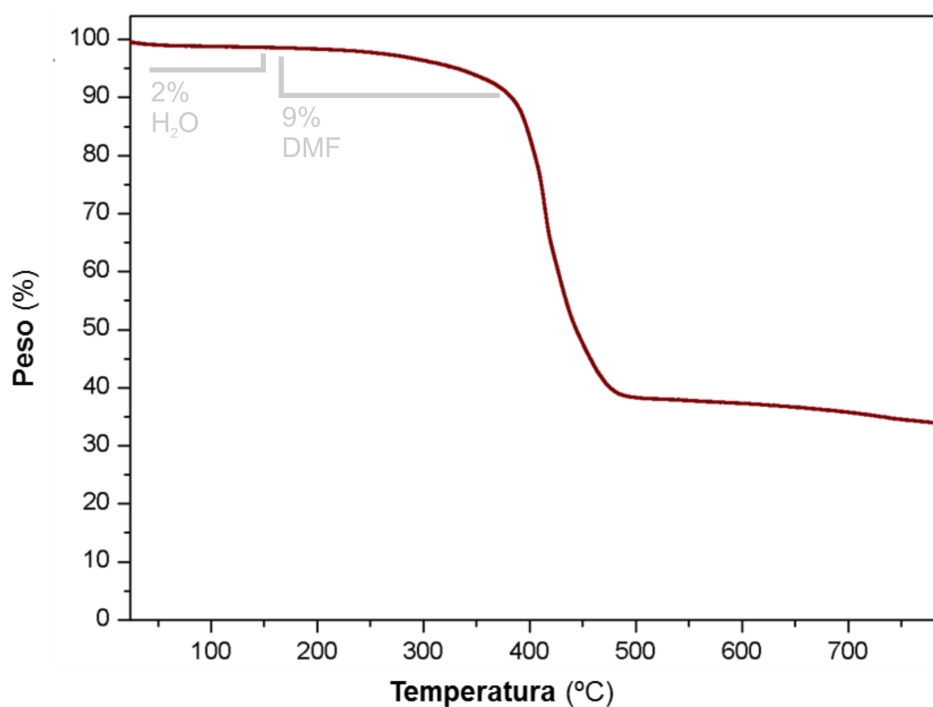


**Figura 5.5.** De arriba abajo, los difractogramas corresponden a los análisis de las muestras tras su síntesis con diferentes sales de partida: (a) fluoruro de indio, (b) acetato de indio y (c) nitrato de indio. Abajo, (d) el patrón según la simulación a partir de los datos cristalográficos.

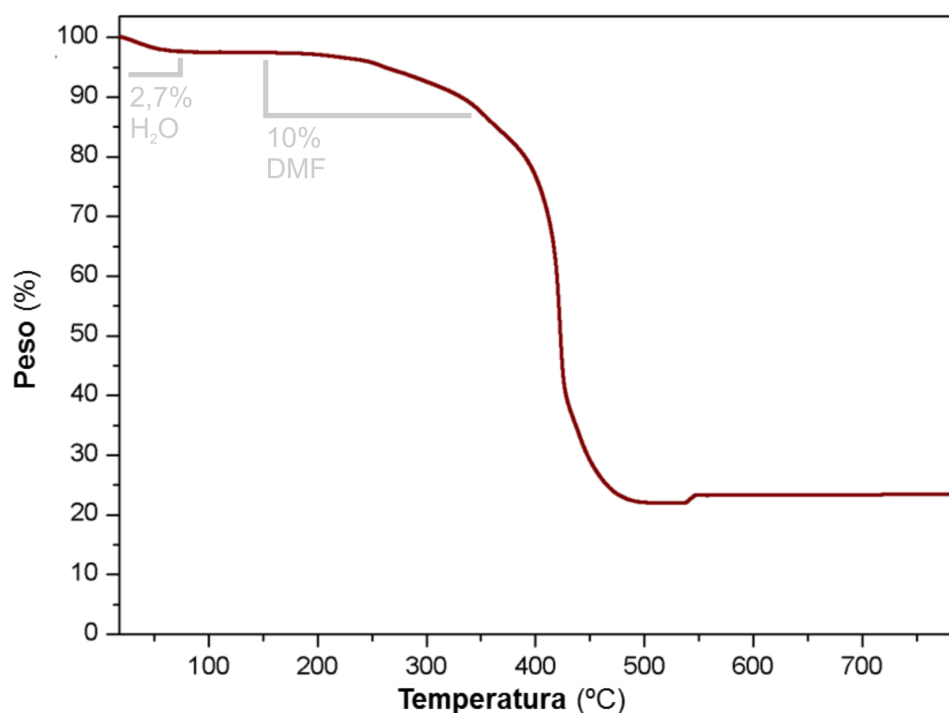
### *Experimentos termogravimétricos*

Las gráficas a continuación (figuras 5.6 y 5.7) muestran la estabilidad del material durante los primeros  $350^\circ\text{C}$ . Al realizar el análisis bajo una atmósfera de nitrógeno (figura 5.6), una primera pérdida del 2% (frente al 2,4% esperado) ocurre en los primeros  $150^\circ\text{C}$ , cuando la molécula de agua coordinada al indio desaparece. Después se produce paulatinamente una pérdida aproximada del 9% relacionada con la molécula de DMF (frente al

10,5 % según los cálculos teóricos), hasta producirse el colapso de la estructura a los 400 °C. Esta última pérdida y la desaparición de la cristalinidad son acontecimientos relacionados. El catión metálico se vuelve inestable cuando su entorno se acerca a la pentacoordinación. Los mismos análisis realizados en atmósfera de aire (figura 5.7), permiten la combustión de la matriz orgánica resultante, restando únicamente óxido de indio.



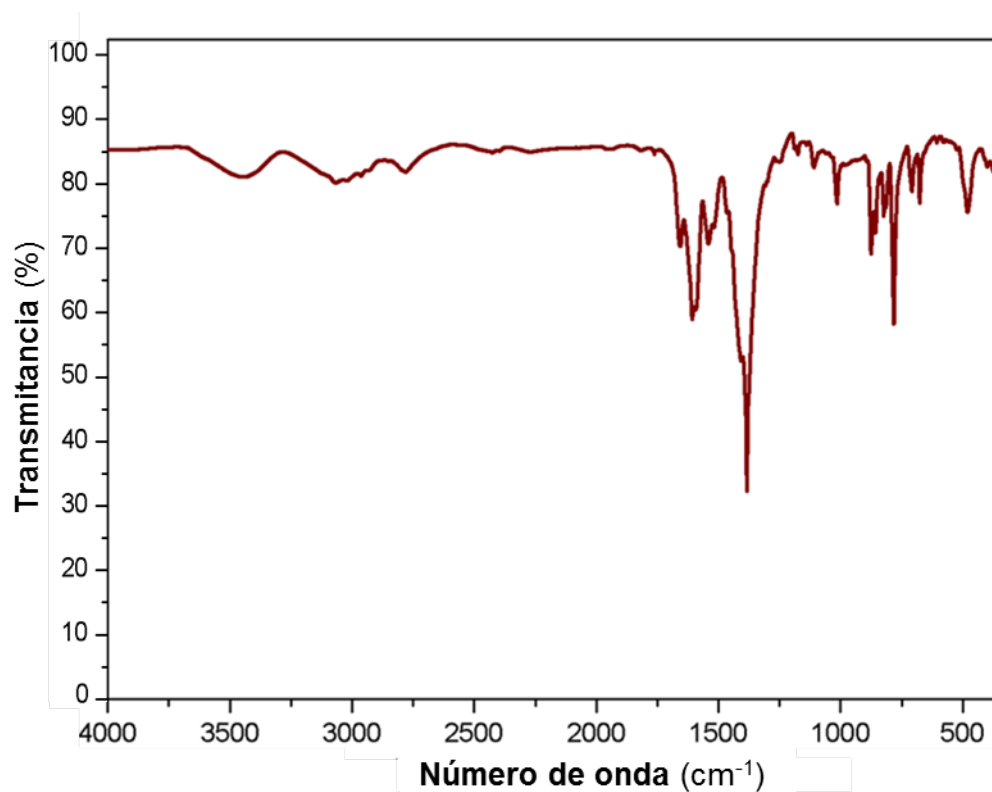
**Figura 5.6.** Análisis termogravimétrico del material **InPF-50** tras su síntesis, realizado en  $N_2$ , entre 30 y 800 °C y con un flujo de 10 mL/min, con un gradiente de 10 °C por minuto.



**Figura 5.7.** Análisis termogravimétrico del material **InPF-50** tras su síntesis, realizado en aire, entre 30 y 800 °C y con un flujo de 10 mL/min, con un gradiente de 10 °C por minuto.

### *Espectrometría infrarroja*

El espectrograma a continuación (figura 5.8) muestra los valores de transiividad frente a la radiación infrarroja, pudiéndose observar las señales características de los siguientes enlaces atómicos: 3480  $\nu(\text{O-H})$ , 3059  $\nu(\text{C-H aromáticos})$ , 2781  $\nu(\text{C-H})$ , 1661, 1599, 1588  $\nu(\text{C=O})$ , 1547 y 1517  $\nu(\text{C=C})$ , 1404  $\nu(\text{C-C})$ , 1166, 1098, 1020, 879, 848, 818  $\nu(\text{C-C aromáticos})$ , 787 y 708  $\nu(\text{C-C})$ , 469  $\nu(\text{In-O})$ .



**Figura 5.8.** Espectro de transmitancia de infrarrojos, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Análisis elemental*

El análisis elemental se realizó tras la síntesis y el lavado del material. Estos datos se expresan como los datos obtenidos frente a cifras teóricas esperadas (E), según la fórmula propuesta  $[\text{In}(\text{btb})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{L}$ , (donde  $\text{L} = 0,5\text{DMF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ).

Carbono: 52,57% (51,82%); Hidrógeno: 4,37% (4,35%); Nitrógeno: 1,85% (2,01%).

## 5.4 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF InPF-51

Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal permitieron obtener la estructura del material **InPF-51**. La tabla a continuación muestra los principales datos cristalográficos (tabla 5.4).

**Tabla 5.4.** Principales datos cristalográficos de la estructura **InPF-51**.

Código de identificación	InPF51
Fórmula química empírica	C <sub>61</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> In <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Peso según fórmula/g·mol <sup>-1</sup>	1335,62
Temperatura/K	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a/Å	17,3589(6)
b/Å	13,0410(6)
c/Å	25,9082(9)
α/°	90
β/°	91,109(2)
γ/°	90
Volumen/Å <sup>3</sup>	5863,9(4)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1,505
μ/mm <sup>-1</sup>	7,587
F(000)	2686,0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0,2 × 0,15 × 0,08
Radiación	CuKα (λ = 1,54178)
Rango 2θ de datos recolectados/°	6,074 a 132,596
Rango de los índices	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 30
Núm. de reflexiones recolectadas	55360
Reflexiones independientes	10104 [R <sub>int</sub> = 0,0709, R <sub>sigma</sub> = 0,0493]
Datos/ajustes/parámetros	10104/0/746
Adecuación de ajustes F <sup>2</sup>	1,030
Índices Finales R [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0671, wR <sub>2</sub> = 0,1833
Índices Finales R [datos globales]	R <sub>1</sub> = 0,0798, wR <sub>2</sub> = 0,1953
Mayor diferencia/desnivel / e Å <sup>-3</sup>	2,82/-1,18

Los estudios de difracción llevados a cabo con el segundo de los materiales de esta quinta parte, facilitaron sus parámetros de red: *a* = 17,3589(6) Å, *b* = 13,0410(6) Å, *c* = 25,9082(9) Å. Sus ángulos α y γ equivalen a 90°, mientras que el valor de β es igual a 91,109(2)°. La estructura cristaliza en el grupo espacial *P2<sub>1</sub>/n*, correspondiente al sistema monoclínico.

En líneas generales, el aspecto es sumamente semejante al descrito previamente para el material **InPF-50**. Las USC inorgánicas consisten en átomos metálicos individuales conectados entre sí mediante tres moléculas  $\text{btb}^{-3}$  (figura 5.9). De la misma forma, se interpenetran formando parejas, las cuales muestran interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , en este caso más fuertes, con la distancia más corta medida entre anillos aromáticos de 3,66 Å (figura 5.10).

Como puede observarse en la tabla 5.4, el grupo espacial corresponde a un sistema cristalino de menor simetría que en el caso del material precedente. Ello tiene como causa principal la existencia de dos entornos de coordinación del indio, es decir, dos cationes cristalográficamente diferentes (figura 5.9). El primero de ellos, In1, cuya esfera es heptacoordinada, se encuentra rodeado por tres aniones orgánicos con los que el metal establece enlaces tipo pinza. El vínculo restante lo protagoniza un átomo de cloro. El otro catión, In2, cuyo entorno de coordinación se reduce a octaédrico, está conectado a dos aniones  $\text{btb}^{-3}$  cuyos carboxilatos presentan un enlace tipo pinza, y uno adicional sólo coordinado mediante un único átomo de oxígeno. Un anión  $\text{Cl}^-$  completa la esfera de coordinación (figura 5.9). Los principales valores de enlace de las esferas descritas pueden consultarse en la tabla a continuación (tabla 5.5). Los parámetros de enlace In-O del material **InPF-51** listados en la tabla se encuentran entre los valores medios de los histogramas referenciados.<sup>185</sup>

**Tabla 5.5.** Parámetros principales de la estructura del material **InPF-51**.

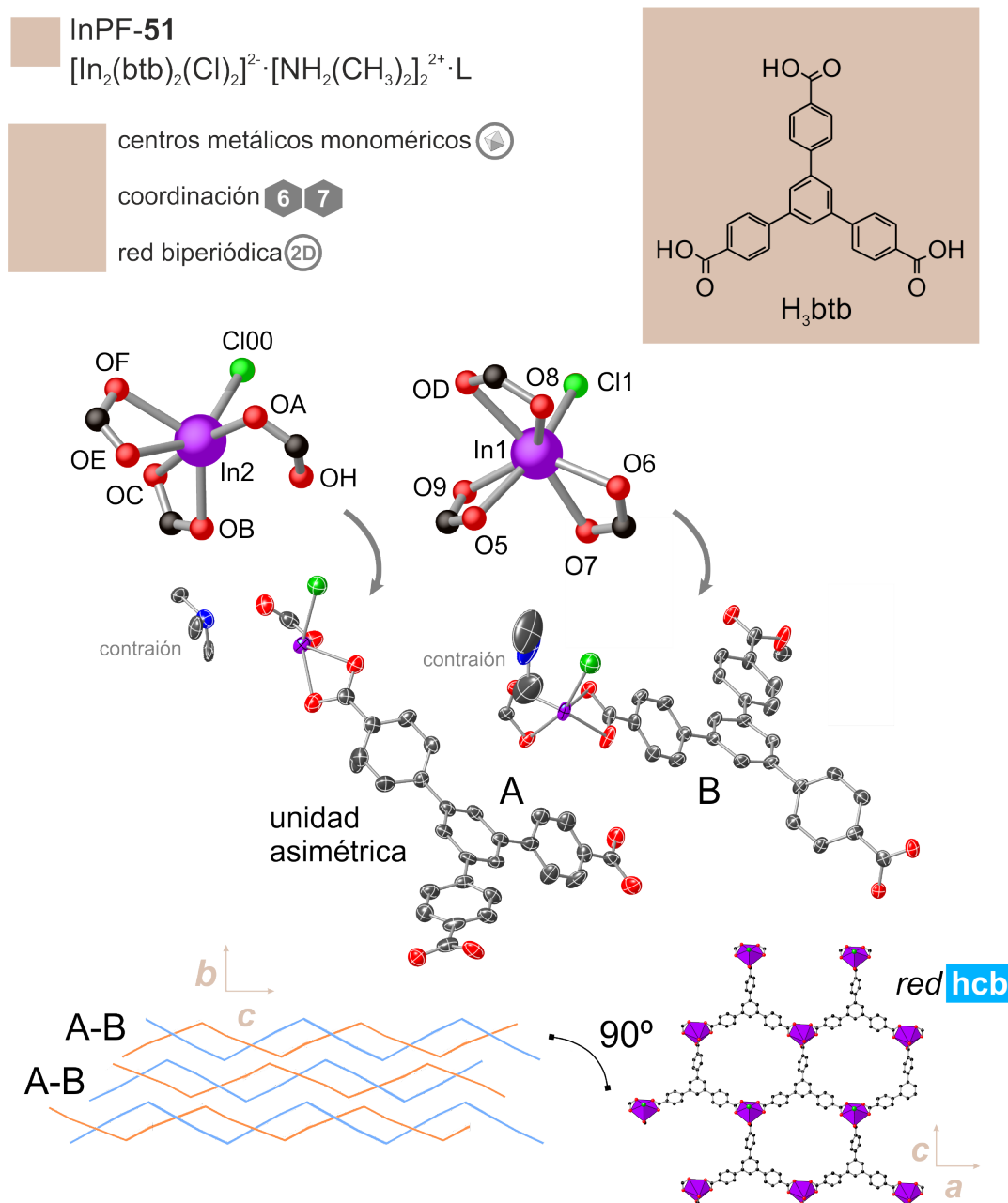
Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Distancia (Å)
In1-OD	2.189(5)	In2-OA	2.132(5)
In1-O5	2.192(5)	In2-OB	2.204(6)
In1-O6	2.371(5)	In2-OC	2.317(6)
In1-O7	2.191(5)	In2-OE	2.264(6)
In1-O8	2.307(5)	In2-OF	2.205(6)
In1-O9	2.303(5)	In2-OH (no coord.)	2,838(6)
In1-Cl1	2,392(3)	In2-Cl00	2.426(2)
OH...N23	2,880	OH...NX	2,734

A diferencia del material anterior, y dado que la estructura del MOF **InPF-51** se describe químicamente como láminas aniónicas  $[\text{In}_2(\text{btb})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , el contraión lo componen moléculas de dimetilamina protonada, formadas a

<sup>185</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.

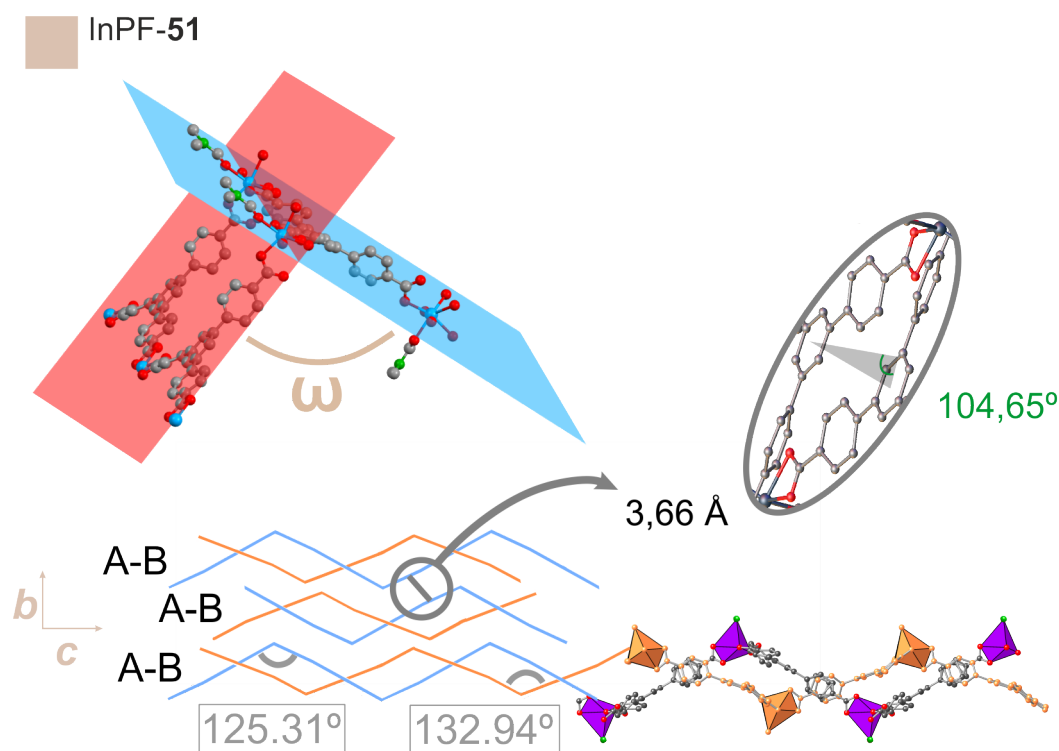


partir de la descomposición de la DMF. Su presencia entre las capas bidimensionales conservan la neutralidad eléctrica global de la estructura. Los átomos de oxígeno no coordinados al indio de los grupos carboxílicos interactúan con estos cationes dimetilamonio por medio de enlaces de hidrógeno, cuyos parámetros son: distancia O···N: 2,734 Å; ángulo O-H···N: 156,05° (figura 5.9).



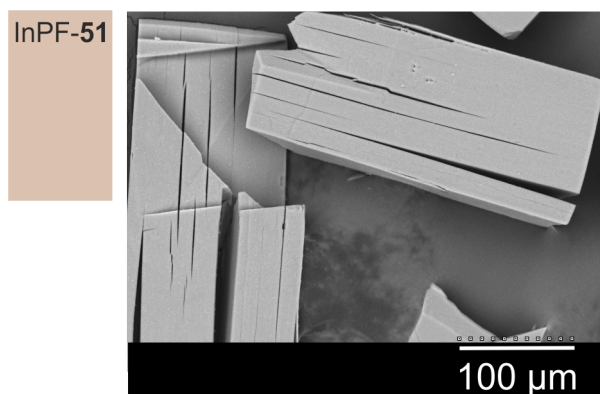
**Figura 5.9.** La figura de la coordinación de los cationes de indio, y su encuadre en el marco general de la estructura, y representación de la unidad asimétrica con parámetros de desplazamiento anisotrópico, con dos láminas diferenciadas y simétricamente independientes (nombradas A y B).

Las parejas de láminas presentan una morfología ondulada. Los planos definidos por los átomos de indio presentes en los vértices entre cada arista del zigzag crean ángulos cuyos valores son significativamente mayores a los del material **InPF-50** ( $\omega = 133,98^\circ$  y  $\omega = 125,02^\circ$ ) (figura 5.10). Eso evidencia diferencias observables fácilmente, tal es el caso del espesor de cada capa formada por su correspondiente par de láminas, cuya dimensión es menor. A pesar de que tanto **InPF-50** como **InPF-51** exhiben estructuras muy similares, las parejas de láminas del primero lo conforman unidades simétricamente equivalentes, mientras que en el segundo material las diferencias en el entorno de coordinación y en los ángulos descritos crean consecuentemente capas en donde cada una de las dos láminas es cristalográficamente independiente (siendo la sucesión [A-B][A-B][A-B], como puede observarse en la figura 5.10, siendo A y B cada una de las láminas de una pareja).



**Figura 5.10.** Zigzag de las láminas del material tipo MOF **InPF-51** así como la representación de los planos mediante los cuales se han medido los ángulos correspondientes.

Las muestras se analizaron por SEM con el fin de observar los planos de exfoliación, que en este caso se muestran perpendiculares al eje cristalográfico  $b$ .



**Figura 5.11.** Imagen de microscopio electrónico de barrido del material **InPF-51**.

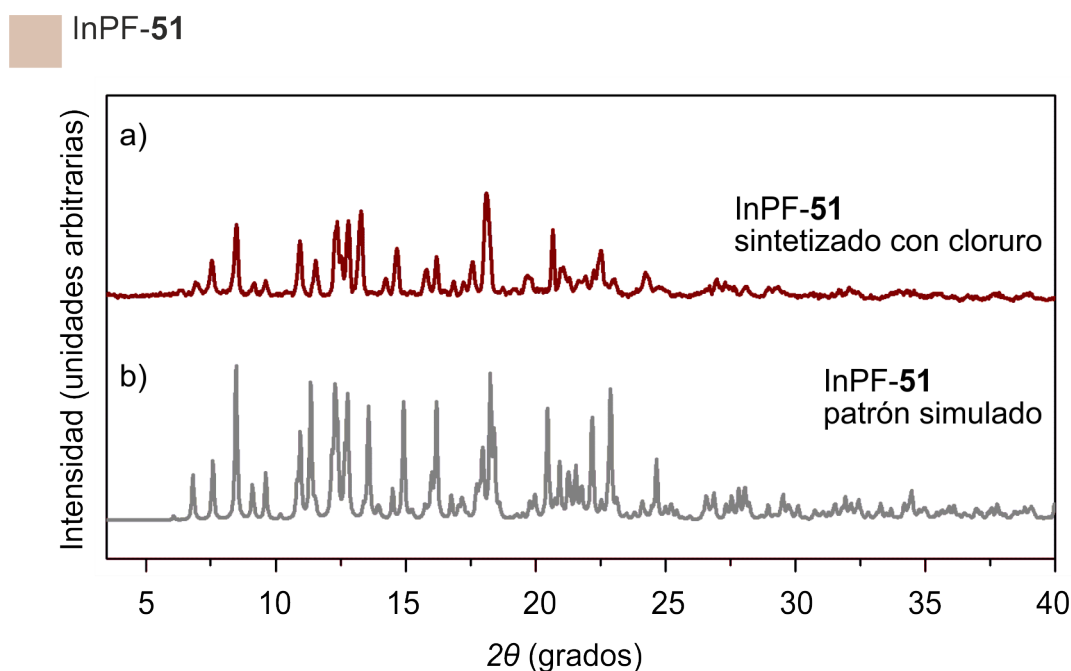
La recopilación de los datos de difracción de rayos X de una docena de cristales del material **InPF-51** proporcionó información interesante sobre su dinámica. Tras permanecer una semana en agua, alguna de las recogidas de datos mediante mostró que las dos láminas cristalográficamente independientes tienen comportamientos divergentes. Alrededor del centro metálico In1, el cloro y la dimetilamina protonada pudieron ser parcialmente intercambiadas a favor de una molécula de agua, algo que sin embargo no se obtuvo nunca para In2.

### 5.5 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF InPF-51

Los cristales muestran un color amarillo, con hábito prismático y una marcada exfoliación a lo largo del eje *b*. Se realiza primero un lavado con DMF, después con agua destilada y, finalmente, se suceden tres ciclos de lavado y centrifugado con etanol. En todo momento, al igual que con el **InPF-50**, los cristales se separan mediante centrifugado. Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal permitieron dilucidar la formulación química empírica del material:  $[\text{In}_2(\text{btb})_2(\text{Cl})_2]^{2-} \cdot [\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2^{2+} \cdot L$ , en el que *btb* representa la molécula orgánica totalmente desprotonada,  $\text{btb}^{3-}$ , mientras que *L* se corresponde con las posibles moléculas de disolvente. Tras secar el material a temperatura ambiente, se realiza su caracterización mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, a fin de evaluar la pureza de la fase obtenida y proceder así al resto de la caracterización fisicoquímica: análisis químico elemental, análisis termogravimétrico y espectrometría infrarroja.

### Difracción de rayos X de polvo cristalino

La pureza del material y su cristalinidad se contrastan mediante el análisis del difractograma de rayos X de polvo cristalino por comparación con el simulado a partir de la estructura cristalina (figura 5.12). Al igual que para el material **InPF-50**, la orientación preferente de la estructura se refleja en la intensidad de diversos picos.



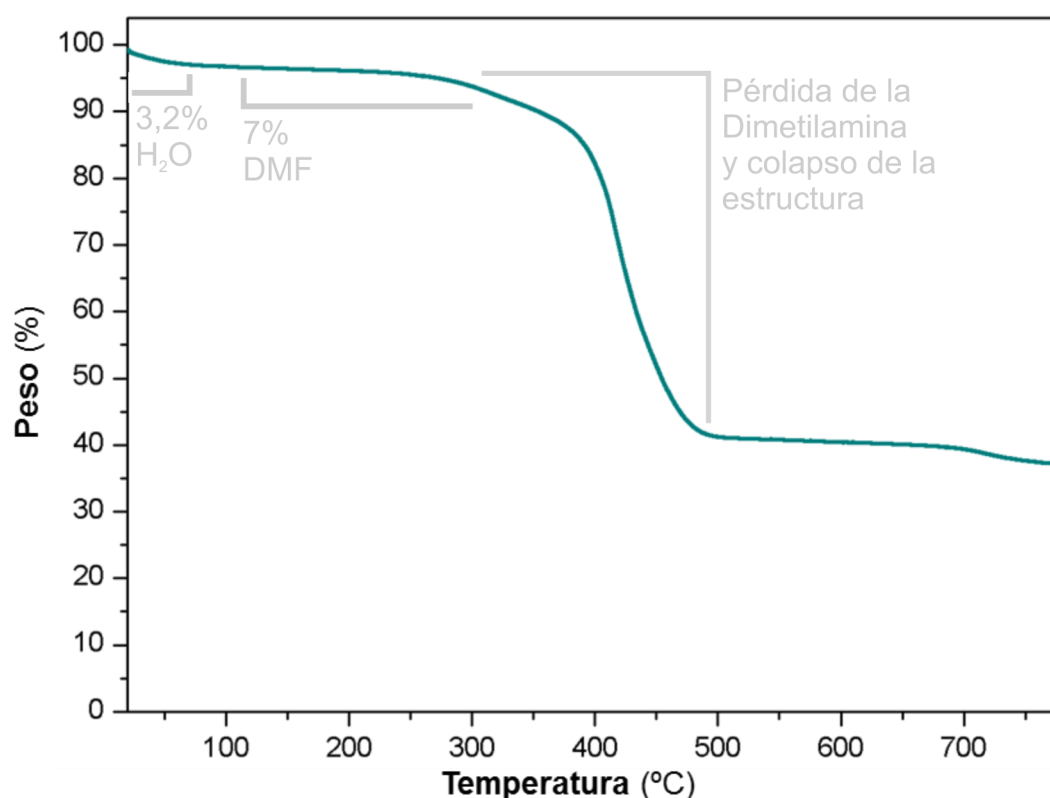
**Figura 5.12.** De arriba abajo, (a) análisis de la muestra realizado tras su síntesis con cloruro de indio, y (b) en color gris, el patrón simulado de la estructura, a partir de los datos cristalográficos.

### Experimentos termogravimétricos

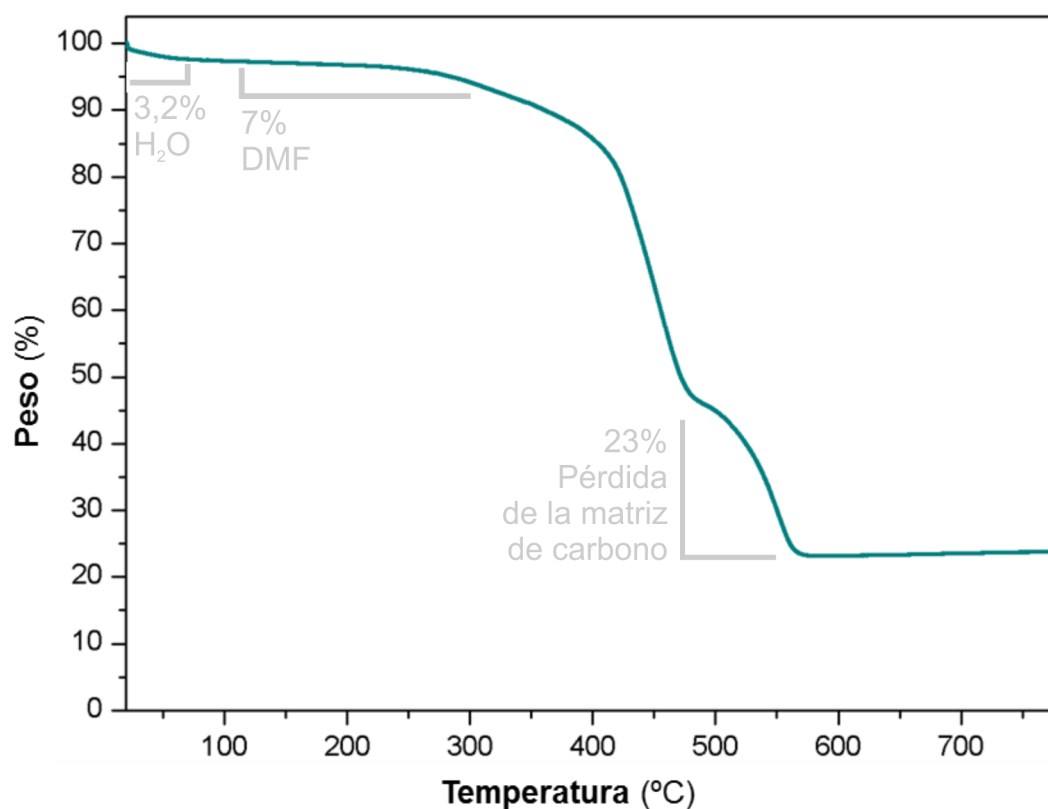
La estabilidad del material **InPF-51** se ve comprometida a partir de los 300 °C, cuando la pérdida del contraión, la dimetilamina protonada, precipita la descomposición del compuesto (figura 5.13). Anteriormente, una pérdida de masa próxima al 3,2% se plasmó en una ligera pendiente hasta los 150 °C. Esta corresponde al disolvente, principalmente agua y etanol (estimado teóricamente en un 3,3%). Posteriormente, los subproductos de la DMF y la dimetilamina atrapados en la microporosidad de la estructura evacúan entre los 150 a 300 °C, mostrando una merma total del 7% del peso total (estimación teórica del 5,8%). Si los experimentos se realizan en atmósfera

de nitrógeno, permanece una matriz de carbono (figura 5.13), la cual desaparece si el ensayo se efectúa en aire, quedando únicamente óxido de indio (figura 5.14).

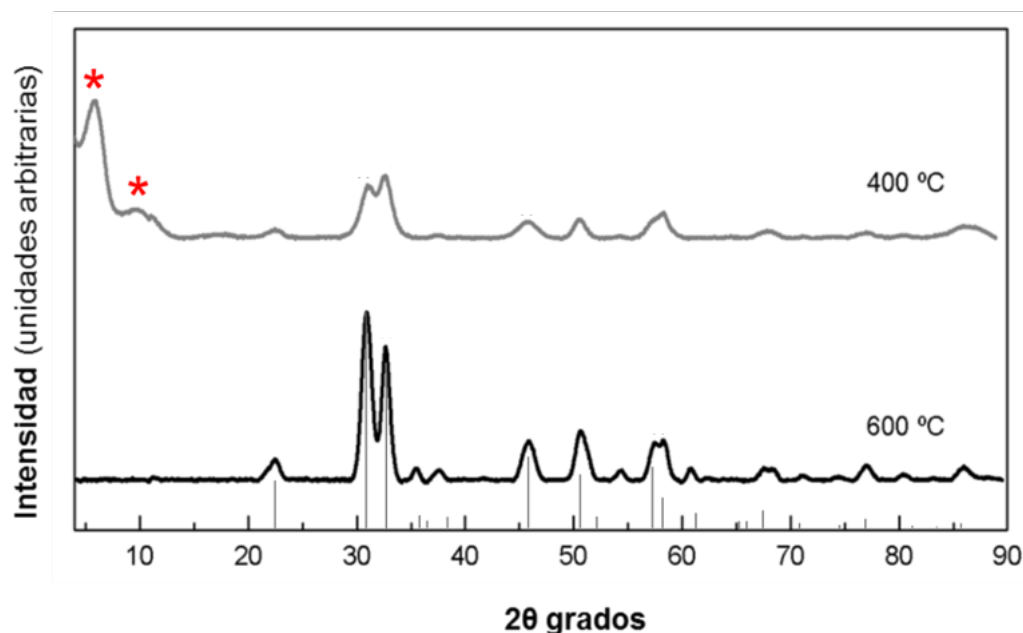
A partir del estudio termogravimétrico, es posible concluir que la molécula de dimetilamina protonada desaparece cuando la estructura pierde su cristalinidad. Ello respalda la idea de que el armazón principal pudiera tener carácter aniónico.



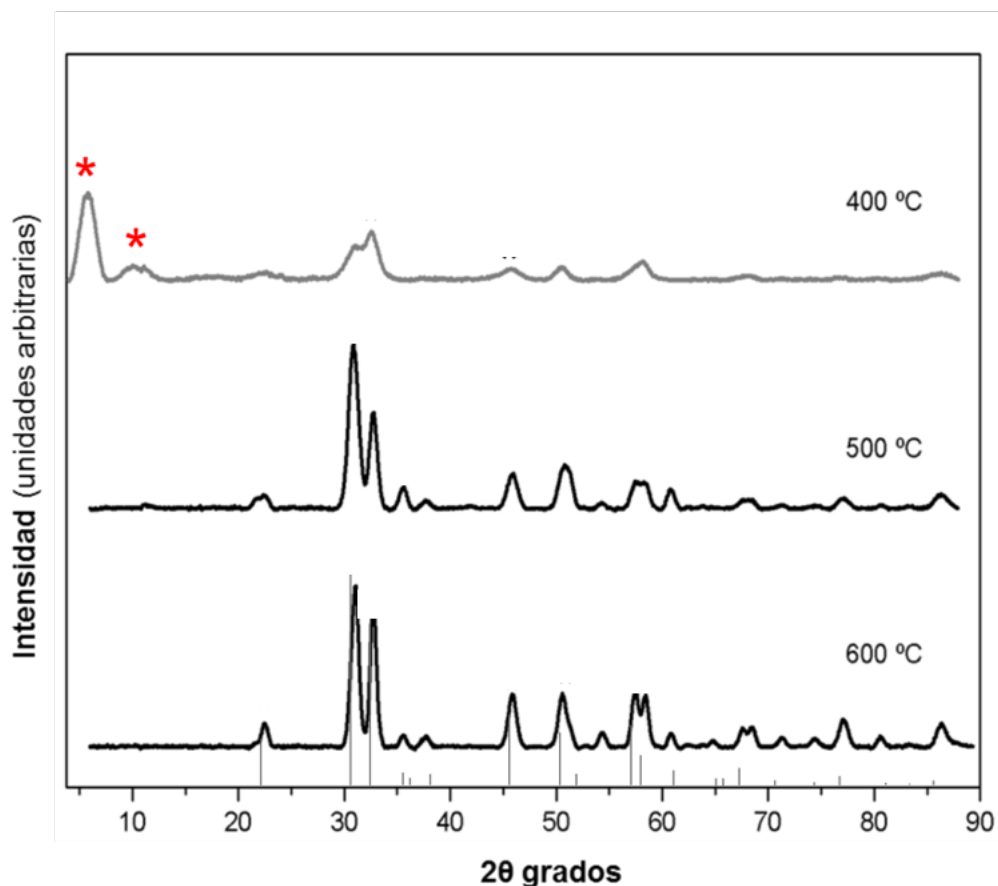
**Figura 5.13.** Análisis termogravimétrico del material **InPF-51** tras su síntesis, realizado en  $N_2$ , entre 30 y 800 °C y con un flujo de 10 mL/min, con un gradiente de 10 °C por minuto.



**Figura 5.14.** Análisis termogravimétrico del material **InPF-51** tras su síntesis, realizado en aire, entre 30 y 800 °C y con un flujo de 10 mL/min, con un gradiente de 10 °C por minuto.



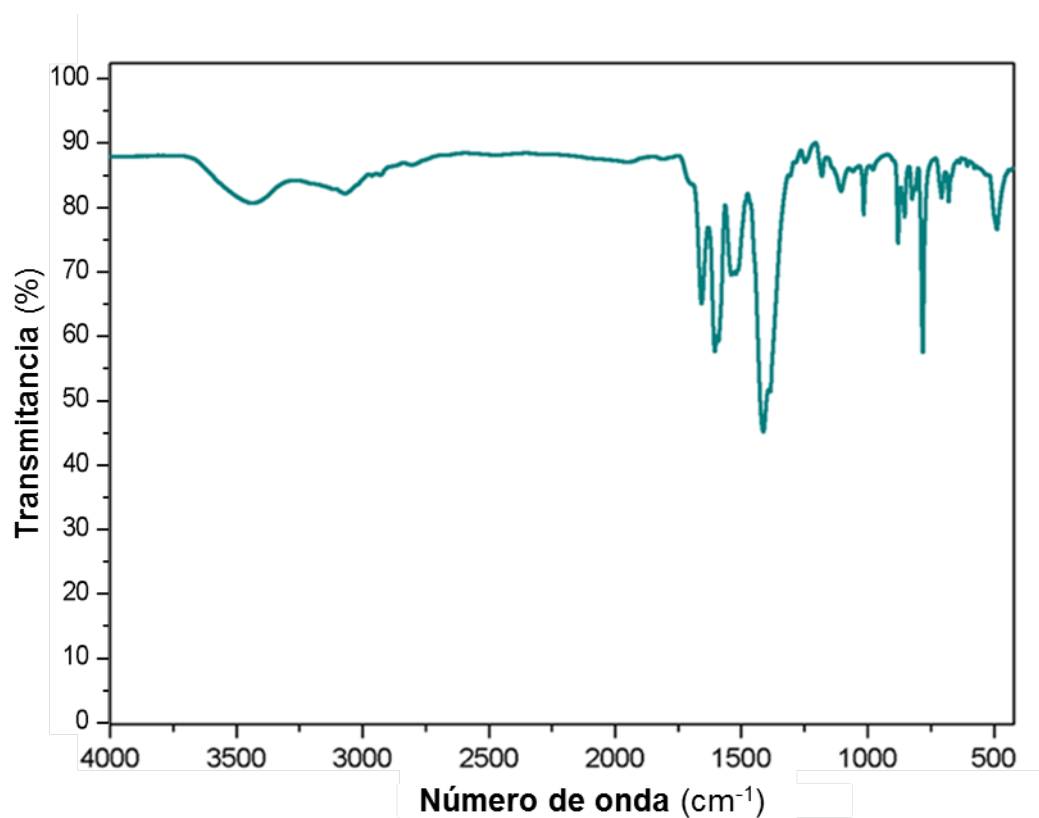
**Figura 5.15.** Difractogramas de los residuos obtenidos tras los análisis termogravimétricos realizados en nitrógeno (según figura 55). A 600 °C se observa la presencia de óxido de indio cristalino, según patrón acorde con la ficha número 16086 de la base de datos ICSD, y visible en forma de barras grises, mientras que a 400 °C todavía permanece parte del InPF-51 y de H<sub>3</sub>btb, remarcados con los asteriscos de color rojo.



**Figura 5.16.** Difractogramas correspondientes a lo mismo descrito en las figuras previas, pero de los restos de los experimentos realizados en aire. Se percibe un progresivo aumento de la cristalinidad del óxido de indio, según patrón acorde con la ficha número 16086 de la base de datos ICSD, y visible en forma de barras grises, mientras que a 400 °C todavía permanece parte del InPF-51 y de H<sub>3</sub>btb, remarcados con los asteriscos de color rojo.

### *Espectrometría infrarroja*

El espectrograma muestra los valores de transmitancia frente a la radiación infrarroja, pudiéndose observar las señales características de los siguientes enlaces atómicos: 3445  $\nu(\text{O-H})$ , 3062  $\nu(\text{enlaces C-H aromático})$ , 1649, 1598 y 1587  $\nu(\text{C=O})$ , 1521 y 1380  $\nu(\text{C-C})$  aromáticos, 1245  $\nu(\text{C-O})$ , 1410  $\nu(\text{C-C})$ , 1175, 1104, 1024, 883, 852, 832 y 711  $\nu(\text{C-C})$  aromáticos, 782 y 671  $\nu(\text{C-C})$ , 489  $\nu(\text{In-O})$ .



**Figura 5.17.** Espectro de transmitancia de infrarrojos, realizado en el rango entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Análisis elemental*

De igual forma a como se presentaron anteriormente, se realizó un análisis tras la síntesis y el lavado del material. Estos datos se expresan como los datos obtenidos frente a cifras teóricas esperadas (E), según la fórmula química propuesta  $[\text{In}_2(\text{btb})_2(\text{Cl})_2]^{2-} \cdot [\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2^{2+} \cdot \text{L}$ , (donde  $\text{L} = \text{DMF} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ).

Carbono: 54,01% (54,81%); Hidrógeno: 4,31% (4,00%); Nitrógeno: 3,32% (3,14%).



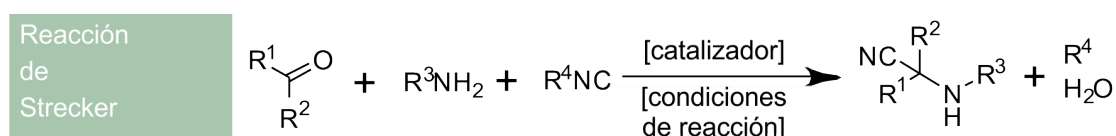
## 5.6 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica de los materiales InPF-50 e InPF-51

A fin de disponer de los materiales **InPF-50** e **InPF-51** para su empleo como catalizadores, se lavó una cantidad suficiente de los mismos en etanol durante tres días, renovando el disolvente cada 24 horas. Posteriormente, los catalizadores se calentaron a 150 °C durante un período de 24 horas al vacío con el fin de eliminar los posibles restos de disolvente que pudieran estar en la superficie de los cristales, entre los mismos, o en la prácticamente inexistente porosidad. La temperatura para ello se escogió en función de los datos obtenidos en los experimentos termogravimétricos.

En los experimentos de la RMC de Strecker, se siguió un procedimiento idéntico al mostrado en el caso de la parte cuarta de la memoria, siempre adaptado a las temperaturas indicadas previamente en este apartado. Sin embargo, en el caso de la RMC de Ugi, las reacciones catalíticas se monitorizaron mediante las técnicas de cromatografía de gases (GC-MS) y de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  NMR) empleando cloroformo deuterado. Al finalizar la misma, se tomaron las muestras oportunas con el fin de efectuar posteriormente los análisis. Previamente, dichas muestras permanecieron al aire con el fin de secarlas y reducir al máximo posible las señales del etanol de los espectros utilizados para determinar los rendimientos de la reacción. El 10% de ácido benzoico añadido en exceso fue empleado como marcador. El resto del contenido se mezcló con diclorometano para recuperar el catalizador mediante su filtración. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de forma previa y posterior a cada experimento garantizaron la estabilidad y cristalinidad de los catalizadores bajo las condiciones de reacción empleadas. Las mismas condiciones fueron utilizadas en cada uno de los ensayos con cada uno de los reactivos empleados, ya que no se optimizaron para cada reacción individualmente. Además, se realizó una columna para la separación cromatográfica de los productos obtenidos en la RMC de Ugi entre el benzaldehído, la anilina, el ácido benzoico y el ciclohexil isocianuro. La columna contó con 8 cm de altura y 2 cm de diámetro. Se empleó una relación 6:1 de heptano/etilacetato.

## 5.7 Reacción multicomponente de Strecker mediante el empleo de los materiales catalizadores InPF-50 e InPF-51

Para la correcta contrastación de su actividad catalítica, los materiales fueron primero evaluados como catalizadores de la reacción de Strecker. Los resultados se muestran en la tabla a continuación (tabla 5.6).



**Esquema 5.1.** Reacción multicomponente de Strecker.

**Tabla 5.6.** Resultados obtenidos en la reacción multicomponente de Strecker entre acetofenona, anilina y TMSCN, con los materiales tipo MOF **InPF-50** e **InPF-51** como catalizadores.

Núm.	Catalizador	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	InPF-50	0,5	4 h	79 %	158
2	InPF-51	0,5	4 h	86 %	172
3	InPF-110	0,5	4 h	99 %	198

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: acetofenona, anilina, TMSCN (relación entre reactivos: 1,1:1:1,1), mol% de catalizador **InPF-50**, [In(btb)(DMF)(H<sub>2</sub>O)]·L, e **InPF-51**, [In<sub>2</sub>(btb)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>·[NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>·L, **InPF-110**, [In<sub>3</sub>O(btb)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)(L)], atmósfera de ázoe, 25 °C. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

Como se puede observar, con el uso del material **InPF-50** como catalizador, se alcanza un rendimiento del 79% a las 4 horas, mientras que con el uso del MOF **InPF-51** se consigue un valor del mismo de un 86% en el mismo tiempo. Las cuatro horas se mantuvieron en estos experimentos con el fin de permitir una adecuada comparación con la actividad catalítica del **InPF-110**, protagonista de la parte cuarta y precedente.

## 5.8 Las reacciones de Ugi y el uso potencial de los materiales InPF-50 y InPF-51 como catalizadores

Desde que se publicara por primera vez en 1959,<sup>186</sup> la conocida como reacción de Ugi ha experimentado un desarrollo considerable debido a su enorme potencial, gracias al cual es posible la generación de una amplia gama de compuestos, con muy variadas sustituciones y versatilidad. La rapidez y la facilidad para obtener derivados de  $\alpha$ -aminoacil amidas proporcionan un destacado protagonismo a esta reacción en campos como el farmacéutico.<sup>187</sup>

La reacción requiere entre sus reactivos de partida de compuestos que contengan un grupo carbonilo (aldehídos o cetonas), un grupo amino, un ácido carboxílico y un grupo isocianuro. Sin embargo, este planteamiento básico permite multitud de modificaciones con el fin de obtener muy variados productos finales. Esta reacción constituye uno de los métodos más eficaces para realizar catálogos de compuestos que luego son aprovechados en farmacología o biología.<sup>188</sup> A lo largo de los años se ha profundizado en su estudio con el fin de ampliar el abanico de posibilidades y transformaciones, mediante reactivos novedosos.<sup>189</sup> Entre los múltiples usos, merecen destacarse fármacos contra la malaria,<sup>190</sup> la artritis<sup>191</sup> o el alzheimer.<sup>192</sup>

---

<sup>186</sup> (a) Ugi, I. (1959). Versuche mit isonitrilen. *Angewandte Chemie-International Edition*, 71(11), 386. (b) Ugi, I. (1962). The  $\alpha$ -addition of immonium ions and anions to isonitriles accompanied by secondary reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(1), 8-21.

<sup>187</sup> Chéron, N., Ramozzi, R., Kaïm, L. E., Grimaud, L., Fleurat-Lessard, P. (2012). Challenging 50 years of established views on Ugi reaction: A theoretical approach. *The Journal of organic chemistry*, 77(3), 1361-1366.

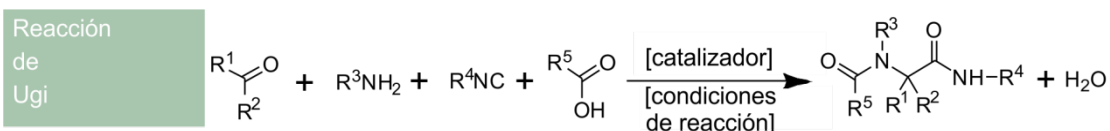
<sup>188</sup> Un acercamiento general se ha consultado en Akritopoulou-Zanze, I. (2008). Isocyanide-based multicomponent reactions in drug discovery. *Current opinion in chemical biology*, 12(3), 324-331. Para tratamientos contra el cáncer, por ejemplo Wang, S., Sasaki, T. (2013). Synthesis of artemisinin dimers using the Ugi reaction and their in vitro efficacy on breast cancer cells. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 23(15), 4424-4427.

<sup>189</sup> (a) Dömling, A. (2006). Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry. *Chemical reviews*, 106(1), 17-89. (b) Rocha, R. O., Rodrigues, M. O., Neto, B. A. (2020). Review on the Ugi Multicomponent Reaction Mechanism and the Use of Fluorescent Derivatives as Functional Chromophores. *ACS Omega*, 5(2), 972-979.

<sup>190</sup> Musonda, C. C., Taylor, D., Lehman, J., Gut, J., Rosenthal, P. J., Chibale, K. (2004). Application of multi-component reactions to antimalarial drug discovery. Part 1: Parallel synthesis and antiplasmodial activity of new 4-aminoquinoline Ugi adducts. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14(15), 3901-3905.

<sup>191</sup> (a) Floyd, C. D., Harnett, L. A., Miller, A., Patel, S., Saroglou, L., Whittaker, M. (1998). Rapid synthesis of matrix metalloproteinase inhibitors via Ugi four-component condensation. *Synlett*, 1998(06), 637-639. (b) Yang, B., Zhao, Y., Wang, S., Zhang, Y., Fu, C., Wei, Y., Tao, L. (2014). Synthesis of multifunctional polymers through the Ugi reaction for protein conjugation. *Macromolecules*, 47(16), 5607-5612.

<sup>192</sup> (a) Kushwaha, P., Fatima, S., Upadhyay, A., Gupta, S., Bhagwati, S., Baghel, T., Siddiqi, M. I., Nazir, A., Sashidhara, K. V. (2019). Synthesis, biological evaluation and molecular dynamic simulations of novel Benzofuran-tetrazole derivatives as potential agents against Alzheimer's disease. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 29(1), 66-72. (b) Benchekroun,



**Esquema 5.2.** Reacción multicomponente de Ugi.

El mecanismo de la reacción puede describirse en líneas generales como una sucesión de pasos cuyo punto de partida se encuentra en la formación de la imina, a partir de la condensación entre el carbonilo y la amina. Posteriormente, este intermedio interactúa junto al ácido carboxílico, protonando dicha imina, antes de entrar en juego el isocianuro, dando lugar al precursor de la molécula objetivo mediante sucesivas adiciones nucleofílicas. Finalmente, tras una reestructuración, conocida con el nombre de su descubridor, Otto Mumm,<sup>193</sup> la secuencia se vuelve irreversible mediante una reacción de transposición del grupo acilo, obteniéndose el producto final, la  $\alpha$ -aminoacil amida.

Finalmente, es interesante referirse a la cuestión del medio en que se desarrolla la reacción. Se han publicado muy variados estudios sobre el empleo de distintos disolventes.<sup>194</sup> En general, el mecanismo se ve beneficiado cuando se realiza en medios polares, favoreciendo cinéticamente la obtención del producto final. Por consiguiente, el metanol y el etanol son candidatos ideales, aunque también es posible utilizar la DMF o el dimetilsulfóxido (DMSO).

A partir de lo comentado, y tras estudiar la actividad de los materiales en el marco de los experimentos catalíticos previos, emplear una reacción cuyo mecanismo requiere de dinámicas diferentes aportaría información de gran valor. De esta forma es posible establecer mejores comparaciones y distinguir que propiedades cristalóquímicas pueden destacar en diferentes contextos catalíticos. Como se ha descrito, los materiales laminares **InPF-50** e **InPF-51** presentan diferencias con respecto al **InPF-110**, por lo que las observaciones esperadas resultarían divergentes.

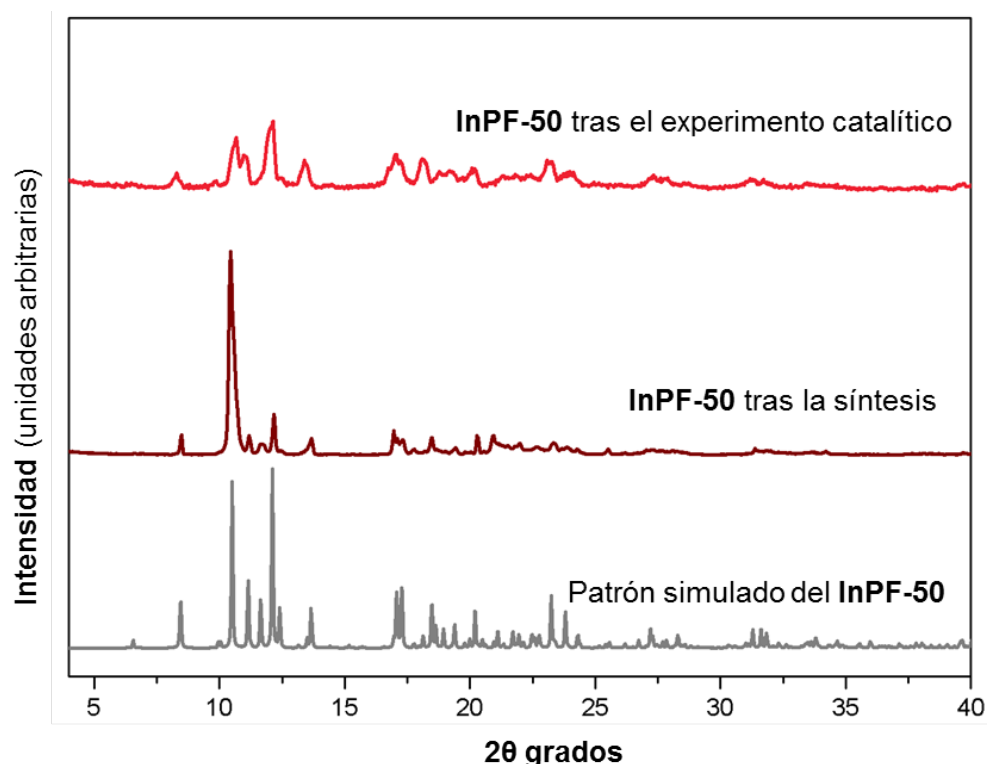
M., Pachón-Angona, I., Luzet, V., Martin, H., Oset-Gasque, M. J., Marco-Contelles, J., Ismaili, L. (2019). Synthesis, antioxidant and A $\beta$  anti-aggregation properties of new ferulic, caffeic and lipoic acid derivatives obtained by the Ugi four-component reaction. *Bioorganic chemistry*, 85, 221-228.

<sup>193</sup> Mumm, O. (1910). Umsetzung von Säureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankalium. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43(1), 886-893.

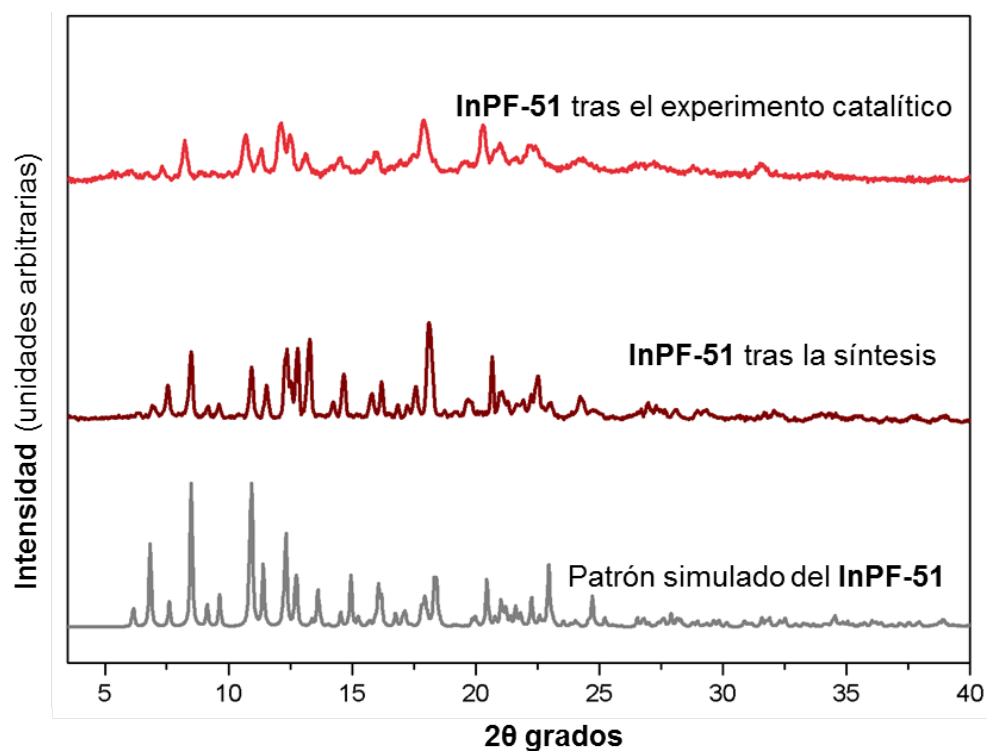
<sup>194</sup> (a) Pirrung, M. C., Sarma, K. D. (2004). Multicomponent reactions are accelerated in water. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2), 444-445. (b) Marcaccini, S., Torroba, T. (2007). The use of the Ugi four-component condensation. *Nature Protocols*, 2(3), 632.

Durante la realización de los experimentos para la RMC de Ugi, la combinación del aldehído, de la amina, y del ciclohexil isocianuro se depositó, en las cantidades apropiadas (0,76 mmol de cada uno), en el interior de un tubo de tipo *Schlenk* sometido a un flujo de N<sub>2</sub>, donde se habían introducido previamente el MOF (según el mol% de catalizador analizado) y el ácido benzoico (0,84 mmol), el volumen determinado de etanol, si fuera necesario y hasta 1 mL, y el agitador magnético adecuado. La mezcla, a 25 °C, se agitó a 600 revoluciones por minuto.

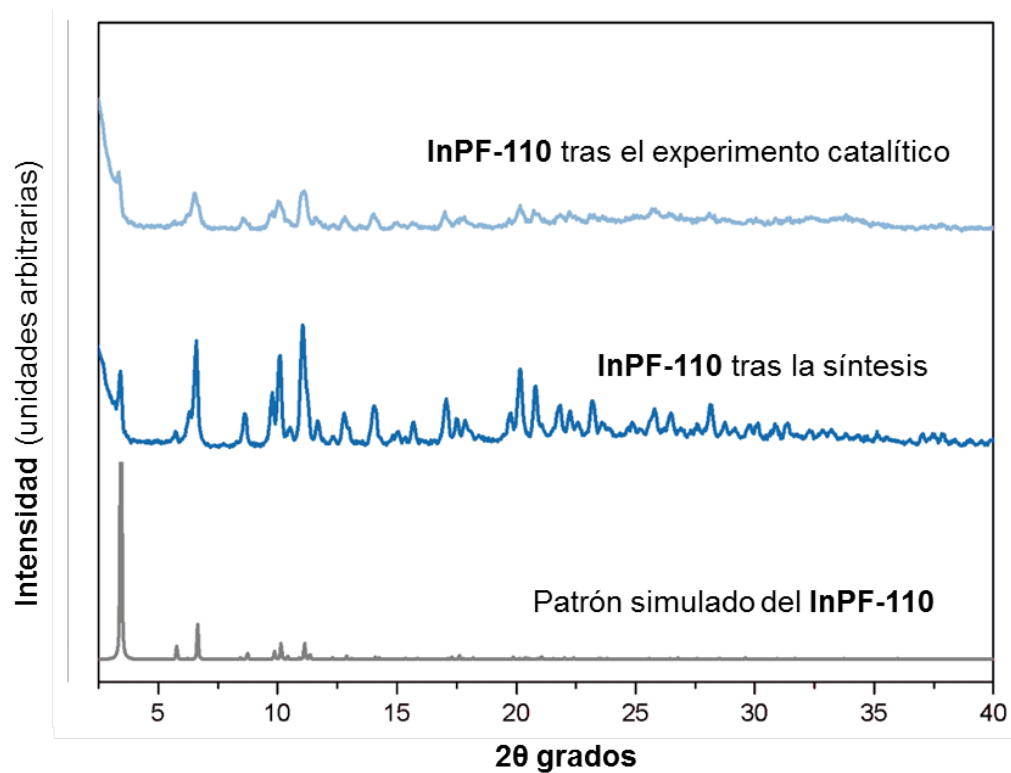
Tras cada uno de los ensayos, el catalizador se separó mediante la disolución del producto final y de los reactivos restantes en diclorometano o cloroformo. El centrifugado permitió la extracción del primero, su secado, y su análisis mediante difracción de rayos X de polvo cristalino. Las figuras 5.18 a 5.20 aportan información sobre la estabilidad del catalizador tras las reacciones catalíticas, pues muestran los difractogramas correspondientes tras los experimentos.



**Figura 5.18.** Difractogramas correspondientes al material **InPF-50**, tras la síntesis, y tras el primer experimento catalítico en el contexto de la reacción de Ugi.



**Figura 5.19.** Difractogramas correspondientes al material **InPF-51**, tras la síntesis y tras el primer experimento catalítico en el contexto de la reacción de Ugi.



**Figura 5.20.** Difractogramas correspondientes al material **InPF-110**, tras la síntesis y tras el primer experimento catalítico en el contexto de la reacción de Ugi.

## 5.9 Resultados, análisis de la actividad catalítica de los MOF InPF-50 e InPF-51, y caracterización de los reactivos y los productos de la reacción de Ugi

La próxima tabla muestra los resultados obtenidos durante los experimentos de actividad catalítica (tabla 5.7). En primer lugar, se incluye el caso de referencia en el cual se ha prescindido de cualquier catalizador, así como de disolvente.

**Tabla 5.7.** Reacción multicomponente de Ugi mediante el empleo de benzaldehído, anilina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro, y los materiales tipo MOF **InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-110** como catalizadores.

Núm.	Catalizador	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Etanol	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
0	-	-	-	trazas	-
1	InPF-50	0.5	-	51	102
2	InPF-50	0.5	1	84	168
3	InPF-50	1	1	86	86
4	InPF-51	0.5	-	70	140
5	InPF-51	0.5	1	85	170
6	InPF-51	1	1	90	90
7	InPF-110	0.5	-	52	104
8	InPF-110	0.5	1	52	104
9	InPF-110	1	1	58	58
10	Dietilamina <sup>d</sup>	1	1	65	65

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: benzaldehído, anilina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro (relación entre reactivos: 1:1:1.1:1), mol% de catalizador InPF-50, [In(btbt)(DMF)(H<sub>2</sub>O)]·L, InPF-51, [In<sub>2</sub>(btbt)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>·[NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>·L, InPF-110, [In<sub>3</sub>O(btbt)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L)], atmósfera de azoe, 25 °C, rendimiento tras 1 hora de reacción. La presencia de etanol y el volumen empleado se explicitan en la columna nombrada a tal efecto. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

Las primeras reacciones listadas en la tabla corresponden a experimentos en ausencia de cualquier disolvente (número 0). Con el material **InPF-50** como catalizador el rendimiento alcanza el 51% tras una hora (número 1). En cambio, cuando el material **InPF-51** es protagonista, la tasa de producto final se incrementa en poco más de una tercera parte (número 4, 70 %).

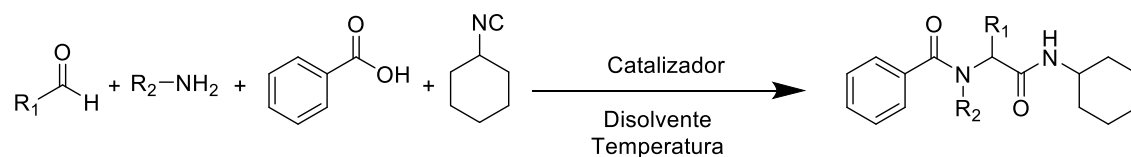
El seguimiento visual de los ensayos mostró que las reacciones pudieran verse condicionadas en ausencia de disolvente. La transformación progresiva de los reactivos de partida consume paulatinamente las fases líquidas en favor de productos sólidos. En estas circunstancias el ácido benzoico pierde solubilidad y precipita, constituyendo un limitante clave a la hora de culminar la reacción. Con vistas a mejorar los rendimientos, se añadió un mililitro de etanol. En línea con lo esperado, los rendimientos se elevaron sustancialmente. Con ambos materiales, los rendimientos se aproximan al 85% (reacciones números 2 y 5). Finalmente, se logró una mejora adicional al aumentar la proporción de catalizador. En este último caso, se alcanzó el 90% de conversión total para el material **InPF-51** (número 6).

Con el fin de establecer un repertorio de datos con los que comparar e interpretar lo obtenido, se realizaron diversas pruebas con dietilamina (tabla 5.7, número 10) y el material protagonista de la parte cuarta, **InPF-110** (tabla 5.7, números 7 a 9). Para el caso de la dietilmanina, homogéneo, se alcanzó un 65% al cabo de cuatro horas, mientras que el segundo, **InPF-110**, catalizó la reacción con unos niveles sustancialmente inferiores a los de los materiales laminares. El uso de la dietilamina permitiría establecer una referencia sobre el posible papel en la reacción de las moléculas de dimetilamina protonada, próximas a cada núcleo de indio, ante la imposibilidad de usar esta sustancia, por tratarse de un gas a la temperatura de las reacciones.

Tras los resultados obtenidos, se procedió a realizar una batería de reacciones modificando compuestos de partida, a fin de observar el comportamiento del catalizador en cada caso. La tabla 5.8 expone estos resultados.



**Tabla 5.8.** Reacción multicomponente de Ugi mediante el empleo de aldehídos, aminas, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro, y el material MOF InPF-51 como catalizador.



Núm.	Aldehído	Amina	Tiempo (h)	Rendimiento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>
1			1	90	90
11			1	75	75
12			1	75	75
13			1	70	70
14			1.5	65	65
15			24	-	-
16			24	-	-

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: aldehído, amina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro (relación entre reactivos: 1:1:1.1:1), mol% de catalizador InPF-51,  $[\text{In}_2(\text{btb})_2(\text{Cl})_2]^{2-} \cdot [\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2^{2+} \cdot \text{L}$ , atmósfera de azoe, 25 °C, 1mL de etanol. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

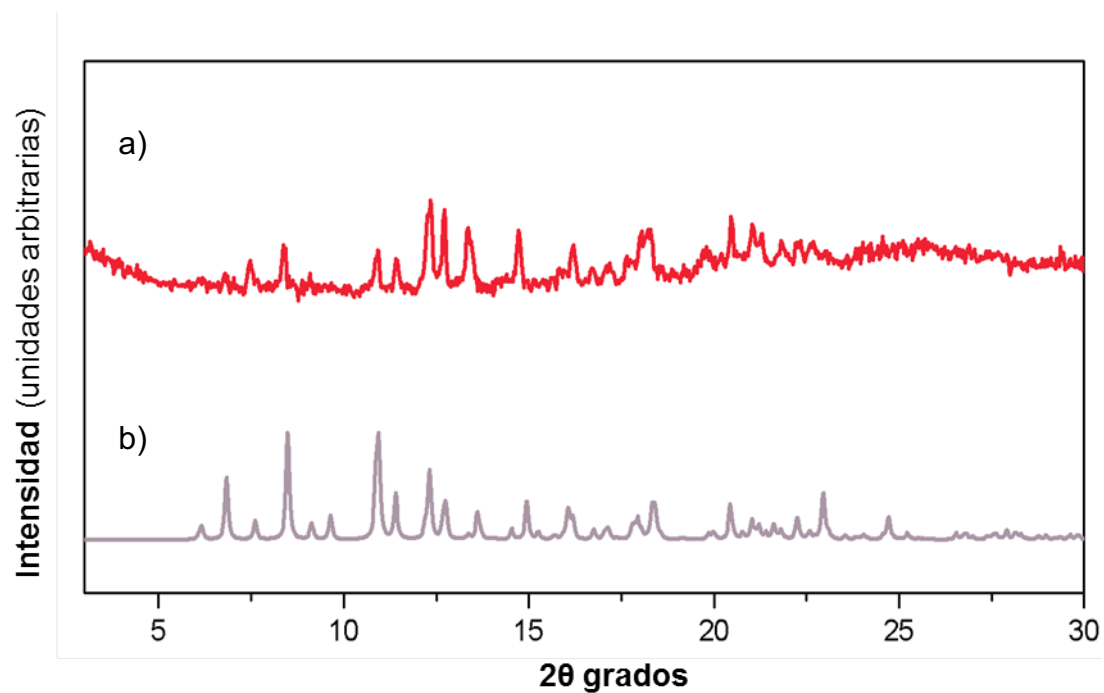
Las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones fueron las mismas que las utilizadas en la tabla 5.7. Se probaron diversos reactivos, a partir del benzaldehído (4-fluorobenzaldehído y el 4-metilbenzalaldehído, números 11 y 12 respectivamente), a partir de la anilina (4-metilnilina y 4-

metoxianilina, números 13 y 14) y dos compuestos alifáticos, ora el ácido carboxílico (número 15) ora la amina (número 16 de la tabla 5.8).

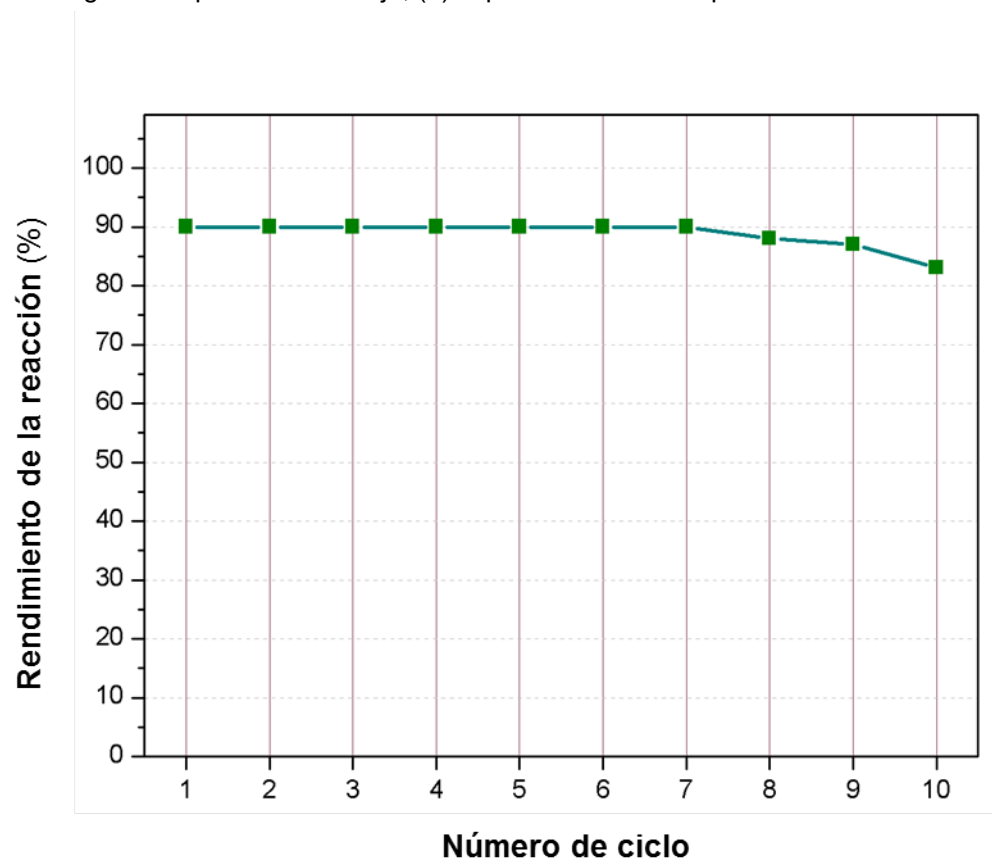
En los primeros dos casos, se obtuvieron rendimientos del 75% (tabla 5.8, números 11 y 12). Posteriormente, la presencia de los grupos metilo o metoxi en posición *para* de la anilina (tabla 5.8, números 13 y 14) probablemente desactiva el anillo y parece dificultar y ralentizar la reacción, a la vista del descenso en el rendimiento obtenido. En cualquier caso, los rendimientos obtenidos son ligeramente superiores cuando los sustituyentes están sobre el ácido benzoico que cuando están sobre el anillo de la anilina. Sin embargo, en los casos del *n*-heptaldehído o de la *n*-butilamina no se observó producto final alguno. En resumen, la sustitución en los anillos aromáticos de un protón por grupos desactivantes como el ión fluoruro o el grupo metilo disminuye considerablemente el rendimiento de la reacción al 75 % (números 11 y 12). Cuando esto ocurre con las aminas sustituidas, el dato es incluso inferior (números 13 y 14). En el caso de los compuestos alifáticos la activación del carbono se ve impedida por la difícil reordenación electrónica que sufriría la molécula a lo largo de la reacción, por lo que los reactivos de partida son los mismos hallados en la toma de muestra realizada hasta las 24 horas posteriores.

#### *Estabilidad del catalizador **InPF-51** y su reutilización*

Una cantidad de material InPF-51 fue empleada en un total de diez reacciones sucesivas. De esta forma se evaluó la estabilidad y su capacidad de ser reciclado. Después del filtrado, el MOF se lavó seguidamente tres veces con etanol. Posteriormente, tras el secado del mismo durante la noche, se reprodujeron los mismos procedimientos metodológicos descritos con anterioridad. Tras cada reacción individual, mediante la difracción de rayos X de polvo cristalino se comprobó la cristalinidad y pureza del material, así como que este permanecía inalterado, antes de volver a utilizarse (figuras 5.21 y 5.22 ilustran las cuestiones al respecto).



**Figura 5.21.** Difractogramas correspondientes al material **InPF-51**: arriba, (a) el difractograma experimental. Abajo, (b) el patrón simulado esperado.



**Figura 5.22.** Gráfico en el que se muestra el rendimiento de la reacción de Ugi empleando el catalizador tipo MOF **InPF-51** al cabo de sucesivos ciclos.

Con el fin de confirmar la naturaleza heterogénea de la actividad catalítica, se realizó una prueba de lixiviación. La mezcla de los reactivos de la reacción estándar permaneció cinco minutos en las condiciones descritas. Inmediatamente después, el líquido se separó del catalizador y se depositó en otro tubo previamente preparado. El análisis del filtrado mostró que se obtuvo un 50% de producto final solo al cabo de 24 horas, además de otros subproductos, recalcando la importancia del catalizador para que la reacción se lleve a cabo de forma completa y selectivamente.

#### *Análisis comparativo de catalizadores de la reacción multicomponente de Ugi presentes en la literatura*

Al igual que en la experimentación desarrollada en la parte cuarta de esta memoria, a continuación se presentan a lo largo de dos tablas los datos obtenidos a partir de diversas publicaciones en donde se emplean los mismos reactivos principales (tablas 5.9 y 5.10). De esta forma, es posible establecer mejor la comparación de los mismos, el análisis del mecanismo de la reacción, y las propiedades que favorecen al mismo.

**Tabla 5.9.** Catalizadores homogéneos de la RMC de Ugi utilizando benzaldehído, anilina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro.

Núm.	Catalizador	Tipo	Condiciones de reacción	Tiempo y rendimientos
1	Sin catalizador <sup>195</sup>	-	25 °C; Agua- Polietilenglicol	30 min; 77-91 %
2	butil-3-metil-imidazolium tetrafluoroborato [(bmim)BF <sub>4</sub> ] <sup>196</sup>	homogéneo	25 °C; liquido iónico	8 h; 74 %
3	Sin catalizador <sup>197</sup>	-	25 °C; liquid iónico; Urea – cloruro de colina	3 h; 90 %
4	Sin catalizador <sup>197</sup>	-	25 °C; metanol	3 h; 40 %
5	Sin catalizador <sup>197</sup>	-	25 °C; agua	3 h; 45 %
6	Sin catalizador <sup>197</sup>	-	25 °C; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h; 30 %

7	Sin catalizador <sup>197</sup>	-	25 °C; CH <sub>3</sub> CN,	3 h; 45 %
8	InCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	homogéneo	1 mol%, 25 °C; etanol	1 h; 9 %
9	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	homogéneo	1 mol%, 25 °C; ethanol	1 h; 5 %

En la tabla 5.9 se encuentran aquellos catalizadores homogéneos protagonistas de la experimentación en el marco de la reacción multicomponente de Ugi. Se observa en primer lugar un trabajo durante el cual la incorporación de polietilenglicol resultó exitosa a la hora de añadir los reactivos a un medio acuoso donde estos no muestran una buena solubilidad (número 1).<sup>195</sup> La publicación describe un método ecológico, en línea con las tendencias medioambientales de la actualidad, mediante el cual la mezcla de los disolventes no perjudica el rendimiento total de la reacción y permite el aislamiento del producto final de forma sencilla, así como una elevada selectividad. Posteriormente, en condiciones parecidas, el empleo de líquidos iónicos, como (bmim)BF<sub>4</sub>, contribuyó también a la obtención de altas tasas de rendimiento (número 2).<sup>196</sup> Un tercer estudio, más amplio, utilizó diversos disolventes comunes, en ausencia de catalizador. En general, los rendimientos totales de cada una de las reacciones se aproximan a la mitad de las cantidades agregadas de partida (números 3 a 7).<sup>197</sup> Finalmente, se añaden a la tabla dos filas relativas al empleo del cloruro de indio y del nitrato de indio. Dichos experimentos se han realizado en el marco de esta memoria, y se añaden a título comparativo. Como es posible observar, las condiciones de las reacciones respetaron el patrón empleado hasta ahora para el conjunto de experimentos de este texto mediante el uso de los catalizadores tipo MOF. Los rendimientos obtenidos fueron escasos (9% en el caso del cloruro de indio, y 5 % para el nitrato, números 8 y 9 respectivamente).

En cambio, la tabla consecutiva muestra los materiales tipo MOF cuya actividad como catalizadores ha sido evaluada empleando la reacción multicomponente de Ugi con los mismos reactivos utilizados en esta memoria (tabla 5.10). Todos corresponden al mismo trabajo, el cual constituye un

<sup>195</sup> Niu, T. F., Lu, G. P., Cai, C. (2011). The Ugi reaction in a polyethylene glycol medium: a mild, protocol for the production of compound libraries. *Journal of Chemical Research*, 35(8), 444-447.

<sup>196</sup> Kaur, S., Singh, V., Kumar, G., Singh, J. (2011). An improved methodology for synthesis of new Ugi adducts and its application in combinatorial synthesis. *Arkivoc*, 2, 151-160.

<sup>197</sup> Azizi, N., Dezfooli, S., Hashemi, M. M. (2013). A sustainable approach to the Ugi reaction in deep eutectic solvent. *Comptes Rendus Chimie*, 16(12), 1098-1102.

antecedente inmediato descrito en la parte segunda.<sup>198</sup> Es, por tanto, un modelo metodológico. En las mismas condiciones, los materiales **InPF-17** e **InPF-20** muestran rendimientos iguales y superiores a los enunciados en las tablas precedentes para los materiales tipo MOF **InPF-50** e **InPF-51** (números 11 y 13), debido al mecanismo dual por el que se produciría la reacción, incrementando el rendimiento. Entre las características propias de estos dos MOF puede ser interesante mencionar la presencia de centros ácidos y básicos en la estructura. Son, además, materiales periódicos en las dos dimensiones del espacio. Los autores profundizan en su estudio mostrando que a mayor tasa de sincronización en la activación de los productos de partida, mayor es el impulso de la reacción hacia tasas elevadas de rendimiento. Por lo tanto, la actividad catalítica de los materiales enunciados quedaría de la forma siguiente: **InPF-16 < InPF-18 < InPF-20 < InPF-17**, siendo este último el que muestra en su estructura un igual número de centros activos ácidos y básicos partícipes.

**Tabla 5.10.** Catalizadores tipo MOF de la RMC de Ugi utilizando benzaldehído, anilina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro.

Núm.	Catalizador tipo MOF	Tipo	Condiciones de reacción	Tiempo y rendimiento
10	InPF-16 <sup>198</sup>	heterogéneo	1 mol%, 25 °C; etanol	2 h; trazas
11	InPF-17 <sup>198</sup>	heterogéneo	1 mol%, 25 °C; etanol	2 h; 92 %
12 <sup>198</sup>	InPF-18 <sup>198</sup>	heterogéneo	1 mol%, 25 °C; etanol	2 h; 67 %
13	InPF-20 <sup>198</sup>	heterogéneo	1 mol%, 25 °C; etanol	2 h; 89 %

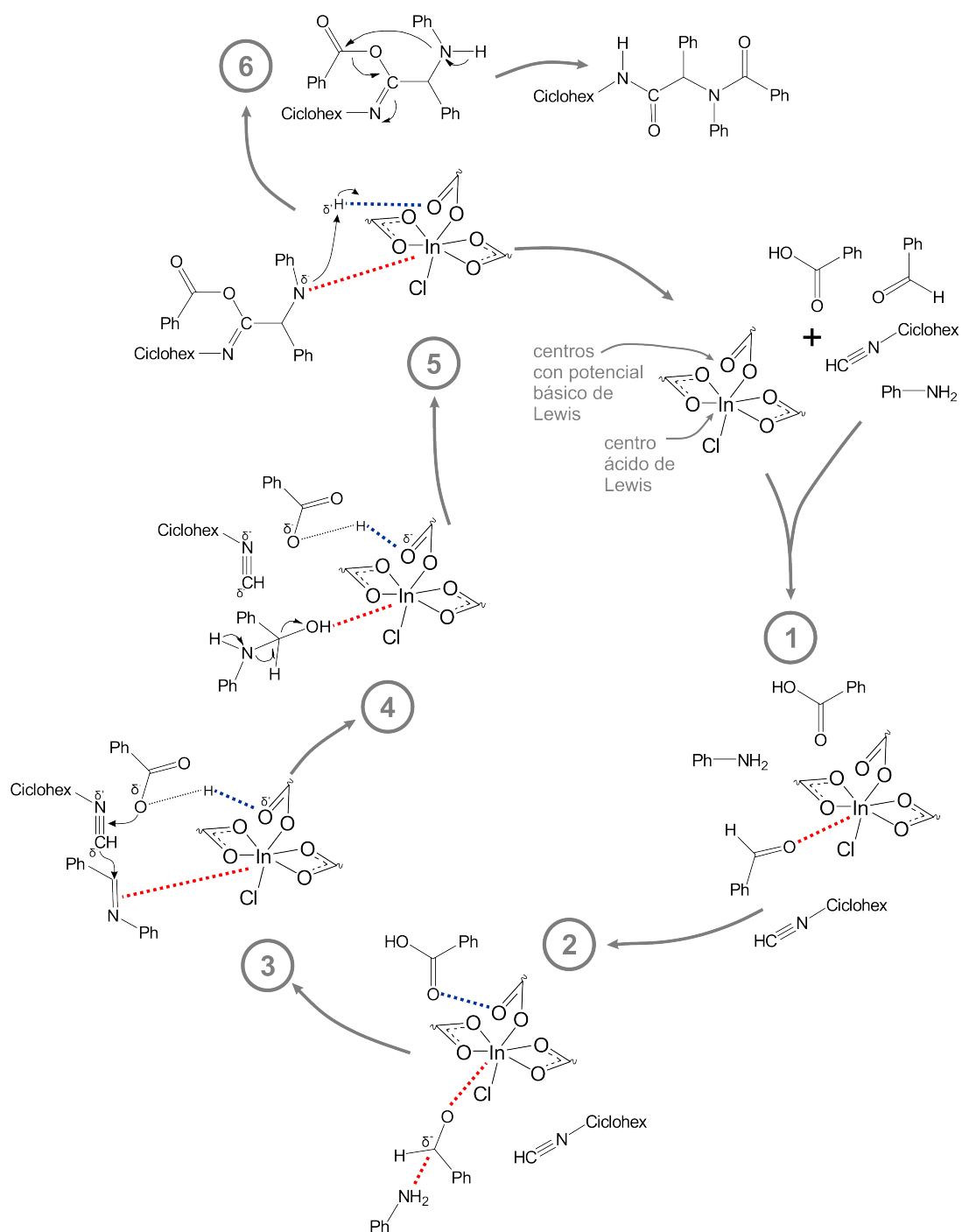
<sup>198</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry–A European Journal*, 22(19), 6654-6665.

## 5.10 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción

A partir del esquema representado en la figura 5.23, el mecanismo propuesto para la reacción multicomponente de Ugi tiene como eje fundamental un sistema de interacción dual.<sup>199</sup> Esto se basa en las sinergias de los centros ácidos y los básicos. A la activación del carbonilo mediante el centro ácido de Lewis le sucede la formación de la imina intermedia. Esta misma mantiene un acercamiento con los mismos centros antes de interactuar con el ácido benzoico, cuyo grupo carboxilato es simultáneamente movilizado por los centros básicos del catalizador. El contacto posterior entre este último y el isocianuro, coordinado sincrónicamente a la imina, permite la formación de un segundo intermedio de reacción clave. Finalmente, la protonación de este, y el proceso de reordenación de Mumm conforma el producto final.

---

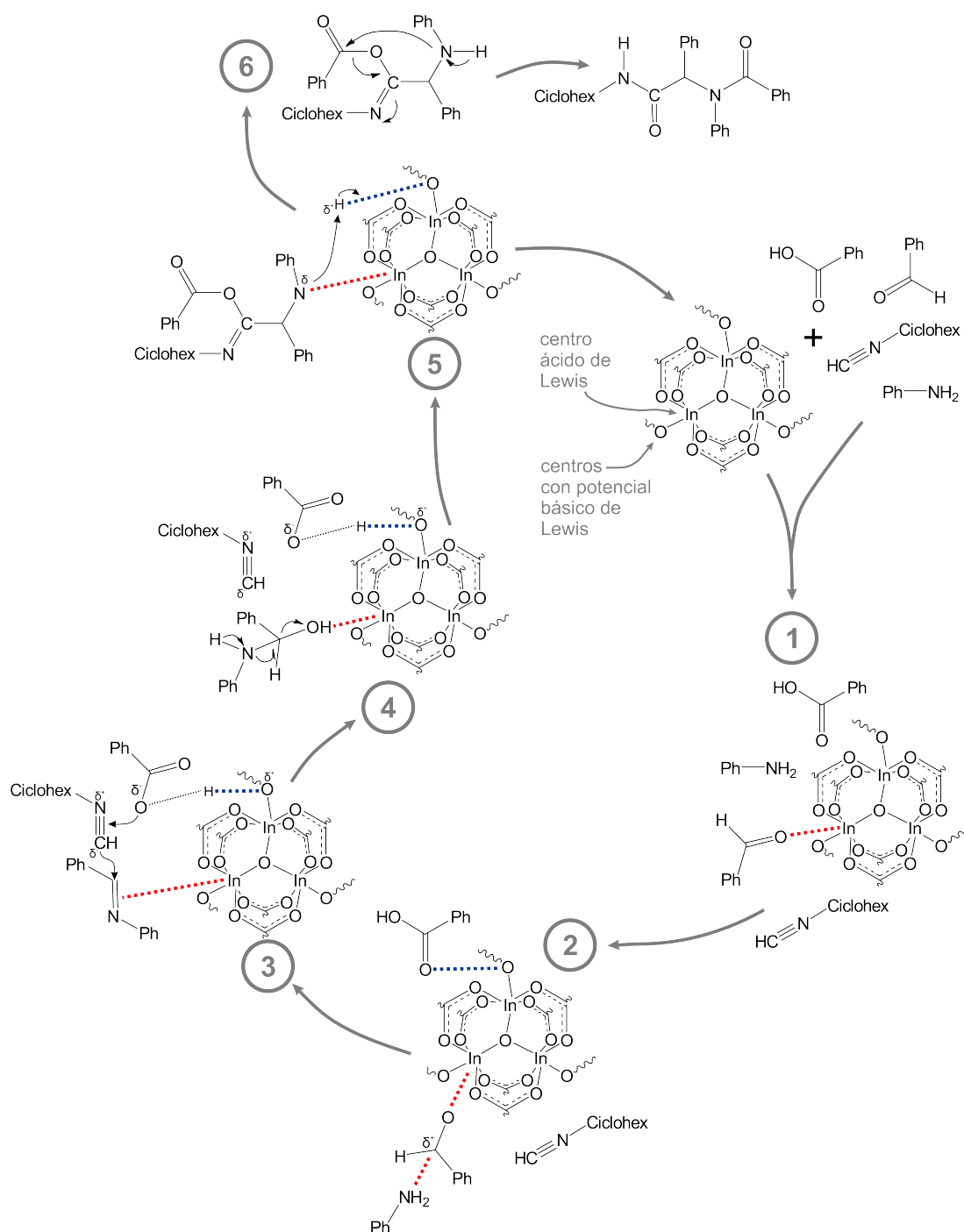
<sup>199</sup> El mecanismo dual se propone en Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry–A European Journal*, 22(19), 6654-6665. La disertación sobre el mecanismo se llevará a cabo en la parte octava de la memoria.



**Figura 5.23.** Mecanismo de la reacción de Ugi para el material tipo MOF InPF-51. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.

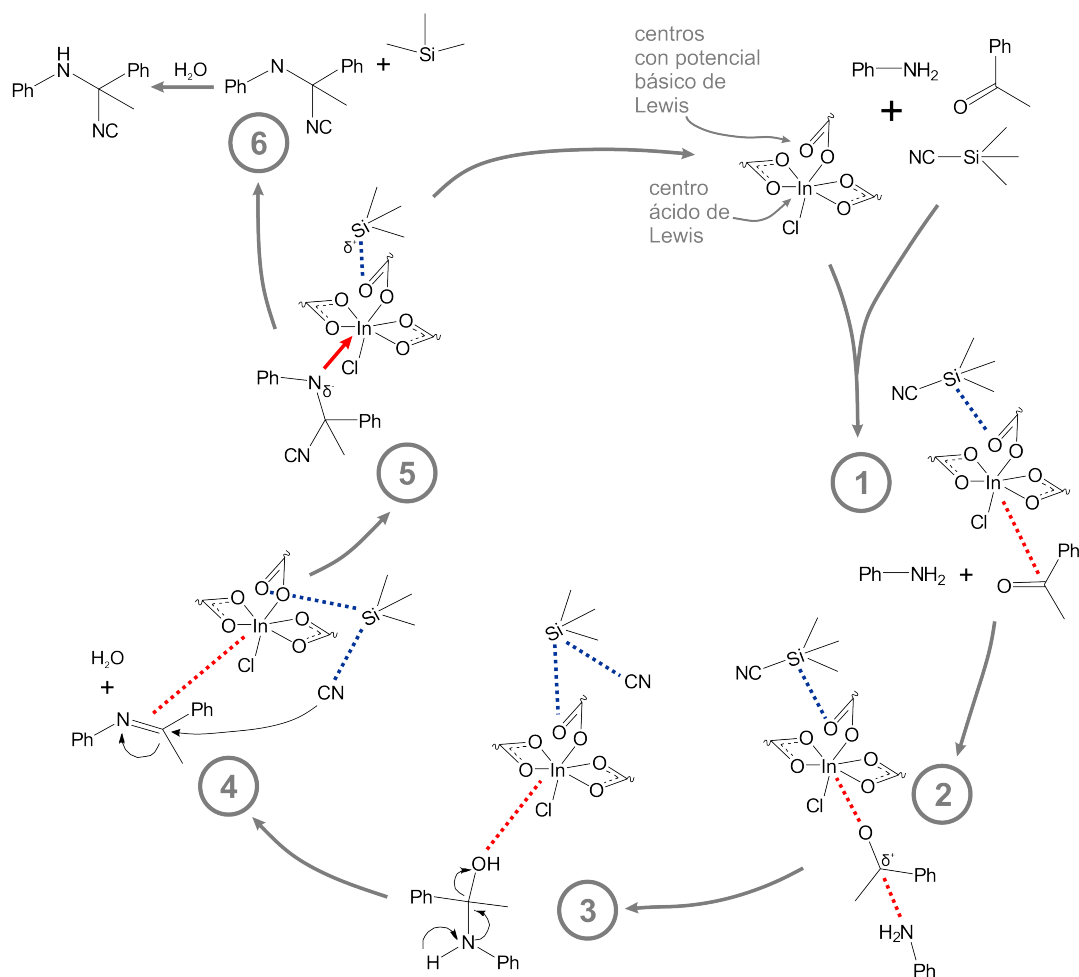


En cuanto al catalizador **InPF-110**, el mecanismo de reacción, en ausencia de los mismos centros básicos de Lewis accesibles, e impidiendo el desarrollo de la vía dual por la que se rigen los catalizadores **InPF-50** e **InPF-51**, podría ajustarse al esquema propuesto a continuación (figura 5.24). A pesar de poseer una estructura más porosa, tiene un menor rendimiento (tabla 5. Número 3).



**Figura 5.24.** Mecanismo Mecanismo de la reacción de Ugi para el material tipo MOF **InPF-110**. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.

Finalmente, a partir de lo propuesto, el mecanismo de reacción en el caso de la RMC de Strecker, podría ser el expuesto en la figura 5.25. Una menor presencia de centros ácidos de Lewis, debido a su estructura, podría ser compensada a su vez por un comportamiento de la reacción propio del mecanismo dual.



**Figura 5.25.** Mecanismo Mecanismo de la reacción de Strecker para el material tipo MOF InPF-51. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.

### 5.11 Observaciones principales y estado de la contrastación

A partir de los resultados y datos mostrados a lo largo de esta parte quinta, se realizan las siguientes observaciones.

**Ø6:** La combinación simultánea en un recipiente de Teflon de 23 mL de 60 mg de nitrato de indio polihidratado y 66 mg de conector H<sub>3</sub>btb, junto a 2,5 mL de N,N-dimetilformamida y 1 mL de ácido nítrico concentrado, permiten la

síntesis en condiciones de máxima pureza del material **InPF-50** tras 48 horas a 120 °C. Para el material **InPF-51**, esto mismo se consiguió mediante el uso de 60 mg de  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 66 mg de 1,3,5-tris(4-carboxiphenil)benzeno, los cuales se disuelven en 2,5 mL de DMF y 0,8 mL de ácido nítrico. La mezcla es, finalmente, calentada a 150 °C por un período de 24 horas.

**Ø7:** El estudio cristalográfico y cristalquímico de las estructuras muestran que ambos MOFs tienen estructuras laminares. Dichas láminas forman parejas entrelazadas. Mientras que en el caso del **InPF-50** la estructura de las láminas es eléctricamente neutra, las láminas del **InPF-51** son aniónicas, siendo la carga de estas compensada por presencia de cationes dimetilamonio generados por la descomposición de moléculas de DMF bajo las condiciones de síntesis. Estas propiedades confirman la toma en consideración de  $\dot{\mathbf{C}}_5$ .

**Ø8:** El empleo del material **InPF-50** e **InPF-51** como catalizador en la reacción de Strecker resulta en rendimientos elevados, en las mismas condiciones experimentales que las empleadas para el estudio del material poroso **InPF-110**.

**Ø9:** La reacción multicomponente de Ugi es catalizada de forma favorecida por los materiales laminares **InPF-50** e **InPF-51** empleados frente al MOF poroso **InPF-110**. Los resultados obtenidos con diversos reactivos de partida muestran que el material cataliza la reacción sin alcanzar el rendimiento total de la reacción. Sin embargo, no se observa producto alguno cuando se emplean de partida en la reacción compuestos alifáticos.

**Ø10:** El mecanismo propuesto satisface lo observado a lo largo de los experimentos catalíticos, y su dinámica implica que los reactivos interactúan tanto con los centros ácidos (cationes de indio) como con los centros básicos (oxígenos no coordinados de los carboxilatos de los conectores orgánicos).

Por lo tanto,

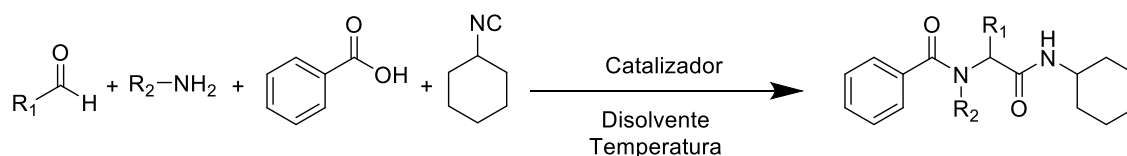
*no H y  $\text{SA}_{1-4/c}$  y  $\dot{\mathbf{C}}_{1-3/5} \rightarrow$  probablemente no P*

Las observaciones **Ø6** a **Ø10** constituyen las evidencias empíricas de la observación de **P**. Esta se ve satisfecha, por lo que, a priori, el planteamiento hipotético **H** no se considera correcto en este punto de la contrastación en base a los supuestos auxiliares (**SA**) y las condiciones ( $\dot{\mathbf{C}}$ ) propuestas. Un tercer estudio servirá para confirmar de nuevo este hecho y analizar las

propiedades que permitan esclarecer las conclusiones finales al respecto y sus dinámicas.

## 5.12 Anexos

A continuación se incluyen los espectros y los gráficos de la caracterización de los materiales y los productos incluidos en los diversos epígrafes de la presente parte.



### N-((ciclohexilaminocarbonyl)(fenil)metil)-N-fenilbenzamida

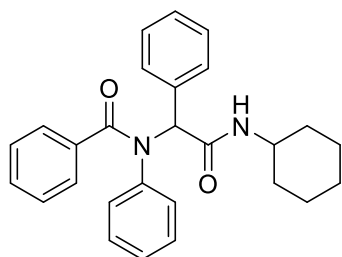


Tabla 5.8, número 13.

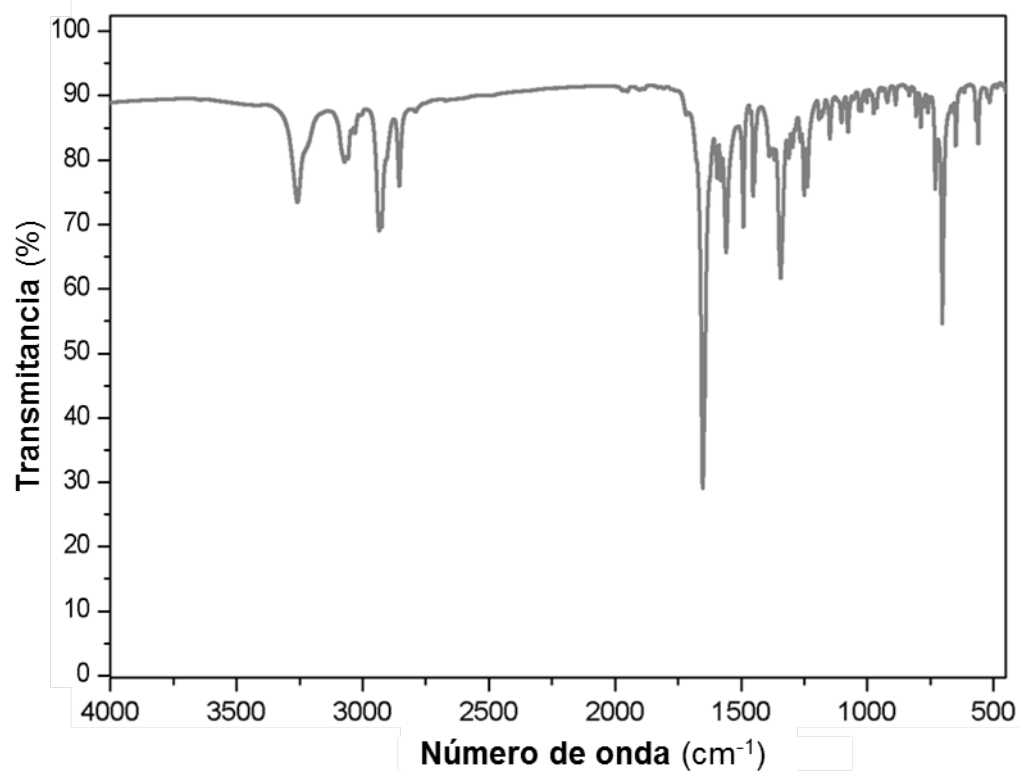
Sólido blanco, soluble en cloroformo.

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.07-1.95 (m, 10H,  $-\text{CH}_2$ ; ciclohexil), 3.88 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ; ciclohexil), 5.83 (brs, 1H,  $-\text{NH}$ ), 6.17 (s, 1H,  $-\text{CH}$  alifático), 7.01-7.35 (m, 15H,  $-\text{CH}$  aromáticos).

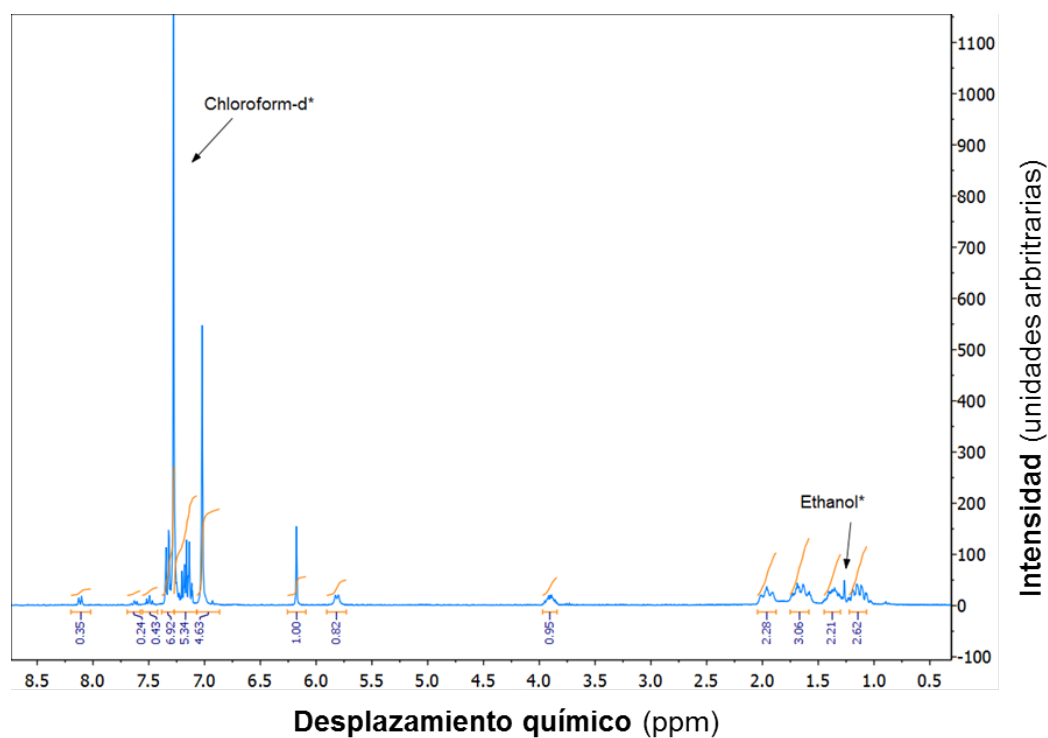
IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3257, 3074, 2933, 2852, 1645, 1592, 1555, 1502, 1451, 1391, 1340, 1251, 1182, 1142, 1103, 1073, 1033, 1002, 972, 922, 885, 805, 753, 727, 703, 653, 563, 513.

Análisis químico elemental [resultado (estimado)] C: 77.54% (78.60); H: 7.03% (6.84); N: 6.50% (6.79).

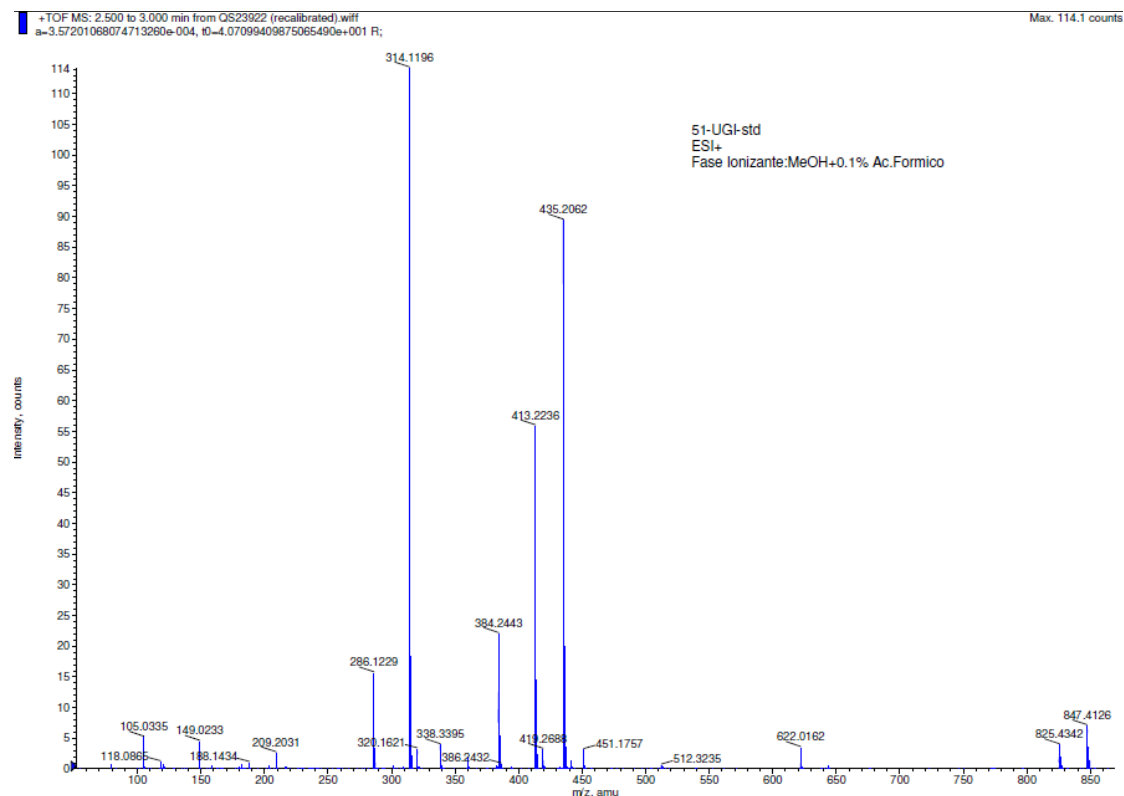
ESMS:  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 413;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 435.



**Figura 5.A1.** Espectrograma de infrarrojos de N-((ciclohexilaminocarbonyl)(fenil)metil)-N-fenilbenzamida de acuerdo con las señales más significativas enumeradas en el párrafo previo.

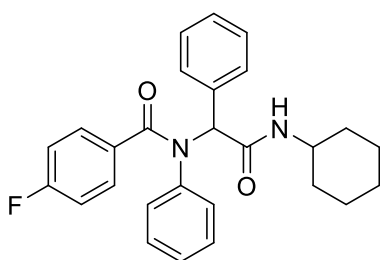


**Figura 5.A2.** Espectro de NMR  $^1\text{H}$  de N-((ciclohexilaminocarbonyl)(fenil)metil)-N-fenilbenzamida.



**Figura 5.A3.** Espectro de masas exactas de N-((ciclohexilaminocarbonil)(fenil)metil)-N-fenilbenzamida.

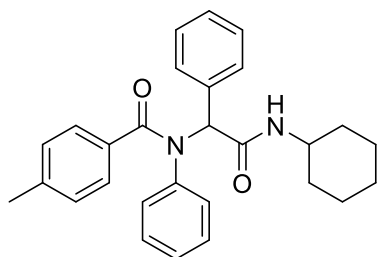
**$\alpha$ -[(4fluorofenil)(4-metilbenzoil)amino]-N-ciclohexil-benzenoacetamida**



**Tabla 5.8, número 14.**

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.11-2.03 (m, 10H, procedente de  $-\text{CH}_2$ ; ciclohexil), 3.91 (m, 1H, procedente de  $-\text{CH}$ ; ciclohexil), 5.87 (d, 1H, from -NH), 6.20 (s, 1H,  $-\text{CH}$  alifático), 6.92-7.34 (m, 14H,  $-\text{CH}$  aromáticos).

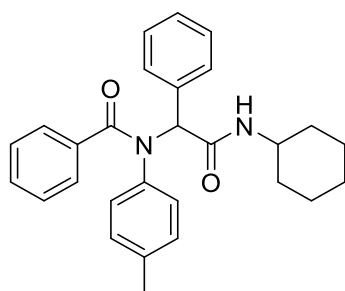
**$\alpha$ -[(4-metilfenil)(4-metilbenzoil)amino]-N-ciclohexil-benzoacetamida**



*Tabla 5.8, número 15.*

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.03-1.96 (m, 10H,  $-\text{CH}_2$ ; ciclohexil), 2.29 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.85 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ; ciclohexil), 5.72 (d, 1H,  $-\text{NH}$ ), 6.09 (s, 1H,  $-\text{CH}$  alifáticos), 7.01-7.32 (m, 15H,  $-\text{CH}$  aromáticos).

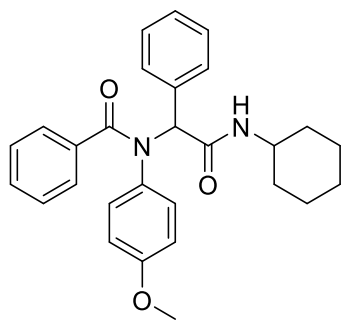
**$\alpha$ -[benzoil(4-metilfenil)amino]-N-ciclohexil-benzoacetamida**



*Tabla 5.8, número 16.*

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.06-2.00 (m, 10H,  $-\text{CH}_2$ ; ciclohexil), 2.19 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.90 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ; cyclohexyl), 5.86 (d, 1H,  $-\text{NH}$ ), 6.15 (s, 1H,  $-\text{CH}$  alifáticos), 6.81-7.37 (m, 14H,  $-\text{CH}$  aromáticos).

**$\alpha$ -[benzoil(4-metoxifenil)amino]-N-ciclohexil-benzenoacetamida**



*Tabla 5.8, número 17.*

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.04-1.98 (m, 10H,  $-\text{CH}_2$ ; ciclohexil), 3.67 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) 3.87 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ; ciclohexil), 5.81 (d, 1H,  $-\text{NH}$ ), 6.21 (s, 1H,  $-\text{CH}$  alifáticos), 6.50-7.32 (m, 14H,  $-\text{CH}$  aromáticos).



## Parte Sexta

**Estudio de caso: Sobre el diseño de un material tipo MOF aniónico (InPF-60) cuya estructura sea periódica en las tres dimensiones del espacio, su análisis cristaloquímico y su estudio de la actividad catalítica y de su mecanismo en el marco de las reacciones de Strecker y de Ugi.**

“Las casas están muy mal construidas, las paredes están ladeadas, y no hay ni un ángulo recto en ninguna habitación, defecto que tiene su origen en el desprecio que sienten por la geometría aplicada, que desdeñan por vulgar y mecánica [...]”

Jonathan Swift. *Los Viajes de Gulliver*<sup>200</sup>

Tras la experimentación realizada en la parte quinta con el fin de contrastar el planteamiento hipotético, este tercer estudio de caso pretende reforzar, mediante un número sustancial de observaciones, las conclusiones finales. Por esta razón, se repite el esquema general sobre el que se sustentaron los análisis previos:

**no H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-3/5</sub> ➔ probablemente no P**

Por lo tanto, de nuevo se expone la negación del punto de partida, y la afirmación del conjunto de supuestos auxiliares y de las condiciones iniciales, para esperar la ausencia de la predicción **P**. Tras lo observado previamente, y más que nunca, la experimentación debe realizarse sin preestablecer falsedad o elementos adicionales que modifiquen la naturaleza de las observaciones. De nuevo, se presenta un material sin la porosidad propia del material **InPF-110 (Ĉ<sub>4</sub>)**, pero alcanzando un volumen de la misma de aproximadamente la mitad de lo observado para dicho material. (**Ĉ<sub>5</sub>**).

Este tercer estudio de caso, correspondiente a la parte sexta, presenta un material tipo MOF tridimensional poroso. El estudio de sus características topológicas y cristaloquímicas, y sus consecuencias en la actividad catalítica de las reacciones, son objeto de examen a continuación.

---

<sup>200</sup>Swift, J. (1992). *Los viajes de Gulliver*. (P. Hernández, Trad.) P. Elena, Ed., Humanes, España: Ediciones Cátedra, pp. 391-392.

## 6.1 Procesos de síntesis y diseño

### *Antecedentes*

Las estructuras obtenidas a lo largo de este trabajo con el conector orgánico H<sub>3</sub>btb fueron protagonistas de los dos primeros estudios de caso. Con el fin de diseñar un material diferente, cuyas propiedades correspondan al de un MOF tridimensional, se tomó la decisión de utilizar la molécula de ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrayltetrakisbenzoico (descrita en la introducción de la parte primera, y cuya abreviatura de ahora en adelante será H<sub>4</sub>mtb). Sus dimensiones son inferiores a las del conector tricarboxílico (su diámetro entre los dos extremos más distantes es de 10,108 Å). Por otro lado, la presencia de cuatro grupos funcionales a través de los cuales se produciría la coordinación con el indio aporta un elemento de desequilibrio que pudiera favorecer las estructuras aniónicas en el caso de que obtener unidades secundarias de construcción inorgánicas con único catión, como las de los casos expuestos en la parte quinta (tres cargas positivas del catión frente a las cuatro negativas de la molécula orgánica completamente desprotonada). De esta forma, se dificulta la obtención de redes neutras, favoreciendo la existencia de cationes en los poros que compensen la carga

El uso de la molécula orgánica H<sub>4</sub>mtb es hasta ahora poco habitual en la bibliografía. Entre los materiales tipo MOF más relevantes, las referencias podrían remontarse a 2009. El material **SNU-15**,<sup>201</sup> [Co<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(mtb)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·13nDMF·11nH<sub>2</sub>O, sintetizado con cobalto, semeja la estructura de la fluorita, algo común a algunas de las estructuras listadas en las próximas líneas. Las páginas publicadas analizan su capacidad para acopiar O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>. Sus conclusiones lo proponen como un candidato ideal para la separación de gases.

En 2014 se presentó un dilatado estudio comparativo sobre la absorción de agua por una serie de materiales, realizados principalmente con zirconio, diversas USC y moléculas orgánicas,<sup>202</sup> elemento conocido por la gran estabilidad frente a hidrólisis de los MOFs que lo contienen en sus USCs (cabe en este punto recordar al UiO-66). Dos de los MOF más destacados fueron planteados empleando H<sub>4</sub>mtb: **M-841**, Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(mtb)<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>

---

<sup>201</sup> Cheon, Y. E. y Suh, M. P. (2009). Selective gas adsorption in a microporous metal-organic framework constructed of Co<sup>II</sup> 4-clusters. *Chemical communications*, (17), 2296-2298.

<sup>202</sup> Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381.

y **M-812**,  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{mtb})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ . El segundo fue únicamente incluido con sus datos cristalográficos, al ser un producto obtenido durante el diseño del primero.

El texto indaga, a partir de una serie de criterios, la capacidad de almacenar las moléculas de agua en el interior de su porosidad, así como su estabilidad y reciclaje. **M-841** cristaliza en el grupo tetragonal  $I4/m$ . Cada USC se vincula periódicamente al resto de la estructura mediante ocho moléculas orgánicas. El resto del entorno lo completan aniones formiato y agua. Al igual que para el **SNU-15**, su semejanza a la fluorita le otorga una topología de tipo **flu**. Sus creadores concluyen que sus poros de 9,2 Å y su cabida de agua, estimada en un 44% en relación con su peso, le confieren un protagonismo destacados en su aplicación.

Ese mismo 2014 se publicó también un material tipo MOF de níquel,<sup>203</sup>  $[\text{Ni}_4(\text{mtb})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 10\text{DMF}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , con estructura de fluorita y exitosos resultados como catalizador de la reacción de Knoevenagel. El mismo grupo publicó los resultados de un segundo estudio catalítico de la misma reacción con una estructura sintetizada con plomo,  $[\text{Pb}_4(\mu_8\text{-MTB})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>204</sup> El artículo focaliza la importancia de la porosidad para el acceso de los reactivos a los centros activos.

Por último, cabe destacar un material aprovechado por sus propiedades luminiscentes. Los autores del **EuMOF**,  $[\text{Eu}_7(\text{mtb})_5(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot \text{NO}_3\cdot 8\text{DMA}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>205</sup> argumentan en su publicación que dicho MOF cuenta, como sensor, con una excelente sensibilidad y selectividad en muy diversas condiciones ambientales.

Algo común e importante a todos estos materiales es el hecho de que sus síntesis requieren de la obtención previa de la molécula orgánica  $\text{H}_4\text{mtb}$  por no encontrarse comercialmente en el mercado. Su procedimiento es citado a

---

<sup>203</sup> Almáši, M., Zeleňák, V., Opanasenko, M., y Čejka, J. (2014). A novel nickel metal–organic framework with fluorite-like structure: gas adsorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation. *Dalton Transactions*, 43(9), 3730-3738.

<sup>204</sup> Almáši, M., Zeleňák, V., Opanasenko, M. V., & Čejka, J. (2018). Efficient and Reusable Pb (II) Metal–Organic Framework for Knoevenagel Condensation. *Catalysis Letters*, 148(8), 2263-2273.

<sup>205</sup> Liu, W., Wang, Y., Bai, Z., Li, Y., Wang, Y., Chen, L., Wang, S. (2017). Hydrolytically stable luminescent cationic metal organic framework for highly sensitive and selective sensing of chromate anions in natural water systems. *ACS applied materials & interfaces*, 9(19), 16448-16457.

partir de una serie de publicaciones de finales de la década de los años ochenta y principios de los noventa.<sup>206</sup>

### *Síntesis y obtención de InPF-60*

A la hora de escoger las condiciones de síntesis, se tomaron como referencia los parámetros de los materiales **InPF-110**, **InPF-50** e **InPF-51**. Se mantuvieron constantes los 45 mg de H<sub>4</sub>mtb a lo largo del diseño y de la purificación de las reacciones.

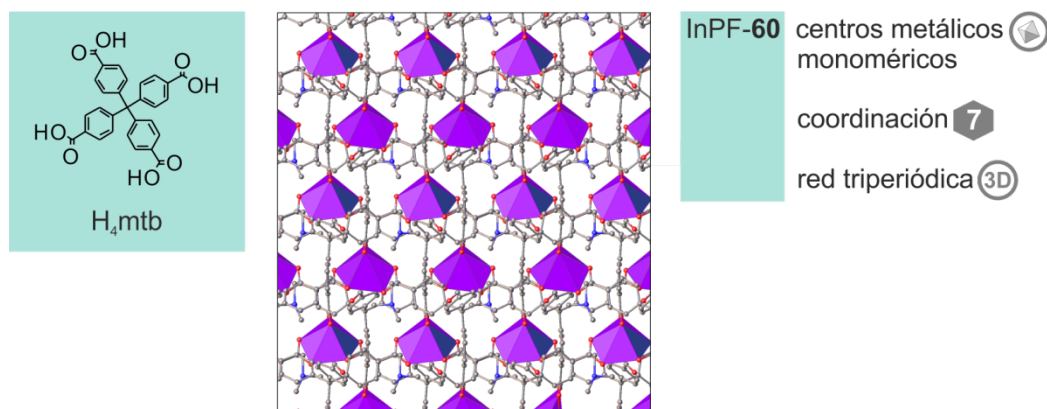
Las primeras pruebas se realizaron con DMF como disolvente, empleando nitrato de indio, en ausencia de ácido nítrico. No se obtuvieron resultados de relevancia. Sin embargo, al añadir este último, a 135 °C aparecieron cristales junto a impurezas de hidróxido de indio. Para optimizar la síntesis y obtener una única fase cristalina, manteniendo constantes todos los reactivos y disolventes, se redujo la temperatura a 120 °C con resultados exitosos.

Por lo tanto, las condiciones idóneas para la síntesis del material **InPF-60** se fijaron en función de las observaciones realizadas. En un contenedor de Teflon de 15 mL de capacidad se introducen 45 mg de nitrato de indio polihidratado (0,15 mmol de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O) y 45 mg de conector H<sub>4</sub>mtb (0,1 mmol). Seguidamente, se añadieron, por este orden, 2,5 mL de N,N-dimetilformamida y 1 mL de ácido nítrico concentrado (69,5% en agua). La mezcla se introdujo en una estufa precalentada a 120 °C, por un tiempo total de 48 horas. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento de la reacción se calculó en un 45% en relación al indio de partida introducido en la síntesis en forma de nitrato.

Es preciso señalar, sobre los datos del párrafo anterior, que el material se obtuvo en condiciones de máxima pureza al emplear contenedores de Teflón con capacidad para un total de 15 mL, y no de 23 mL, aumentando así la presión durante el tiempo de calentamiento. Una perspectiva general de la estructura puede observarse en la figura 6.1.

---

<sup>206</sup> (a) Grimm, M., Kirste, B., Kurreck, H. (1986). <sup>13</sup>C-ENDOR Investigation of an Organic Tetraradical in the Quintet State; Synthesis of a Fourfold <sup>13</sup>C-Labeled Tetrakisgalvinol. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(12), 1097-1098. (b) Hoskins, B. F., Robson, R. (1990). Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CuZn(CN)<sub>4</sub>] and Cu[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF<sub>4</sub>·xC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1546-1554.



**Figura 6.1.** La representación gráfica de la figura corresponde al material **InPF-60** ( $[In(mtb)]^- [(CH_3)_2NH_2]^+ \cdot L$ ), vista paralela al eje cristalográfico *a*.

## 6.2 Descripción cristalográfica, estructural y fisicoquímica del material tipo MOF InPF-60

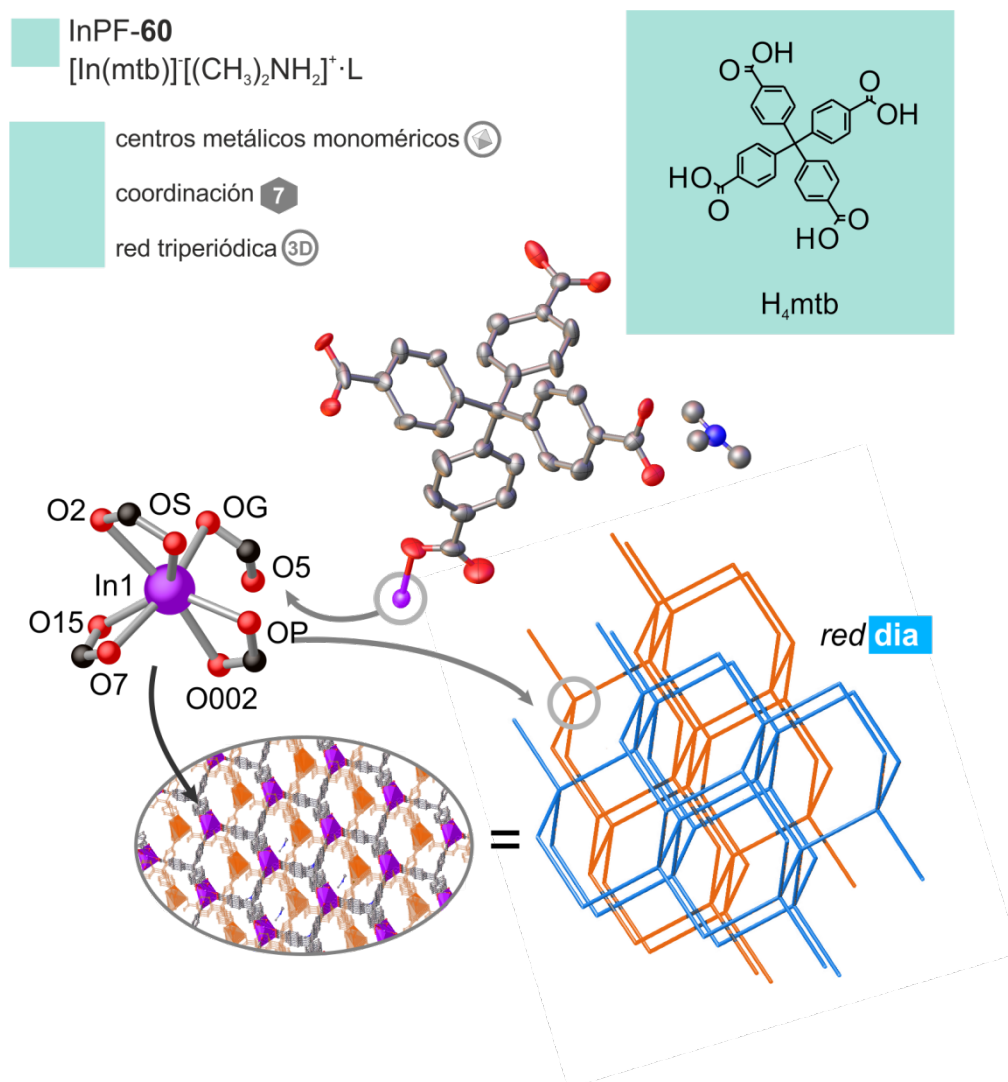
Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal permitieron obtener la estructura del material **InPF-60**. La tabla a continuación muestra los principales datos cristalográficos (tabla 6.1).

**Tabla 6.1.** Principales datos cristalográficos de la estructura **InPF-60**.

Código de identificación	InPF-60
Fórmula química empírica	$C_{31}InNO_8H_{24}$
Peso según fórmula / $g\ mol^{-1}$	653,34
Temperatura/K	250
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Cc</i>
<i>a</i> /Å	21,3537(10)
<i>b</i> /Å	14,9688(6)
<i>c</i> /Å	15,0505(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	132,912(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å <sup>3</sup>	3523,4(3)
Z	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,2592
$\mu/mm^{-1}$	5,757
F(000)	1351,6
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0,15 × 0,15 × 0,15
Radiación	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,54178$ )

Rango 2 $\theta$ de datos recolectados/°	8,18 a 130,54
Rango de los índices	-24 $\leq h \leq$ 25, -17 $\leq k \leq$ 17, -17 $\leq l \leq$ 17
Núm. de Reflexiones recolectadas	15231
Reflexiones independientes	5494 [ $R_{\text{int}} = 0,0665$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0858$ ]
Datos/ajustes/parámetros	5494/2/368
Adecuación de ajustes $F^2$	1,261
Índices Finales R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0933$ , $wR_2 = 0,2371$
Índices Finales R [datos globales]	$R_1 = 0,1212$ , $wR_2 = 0,3084$
Mayor diferencia/desnivel / e $\text{\AA}^{-3}$	1,76/-1,04

Como se observa, el material cristaliza según el grupo espacial Cc, cuyos parámetros se guían en base al sistema cristalográfico monoclinico. Estos parámetros de red son  $a = 21,3537(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,9688(6) \text{ \AA}$ , y  $c = 15,0505(7) \text{ \AA}$ , y el valor de  $\beta = 132,912(2)^\circ$ . La figura 6.2 ilustra los aspectos característicos de la estructura.



**Figura 6.2.** La figura aporta datos característicos de la estructura junto a la representación de la unidad asimétrica, la coordinación de catión de indio y la simplificación topológica como

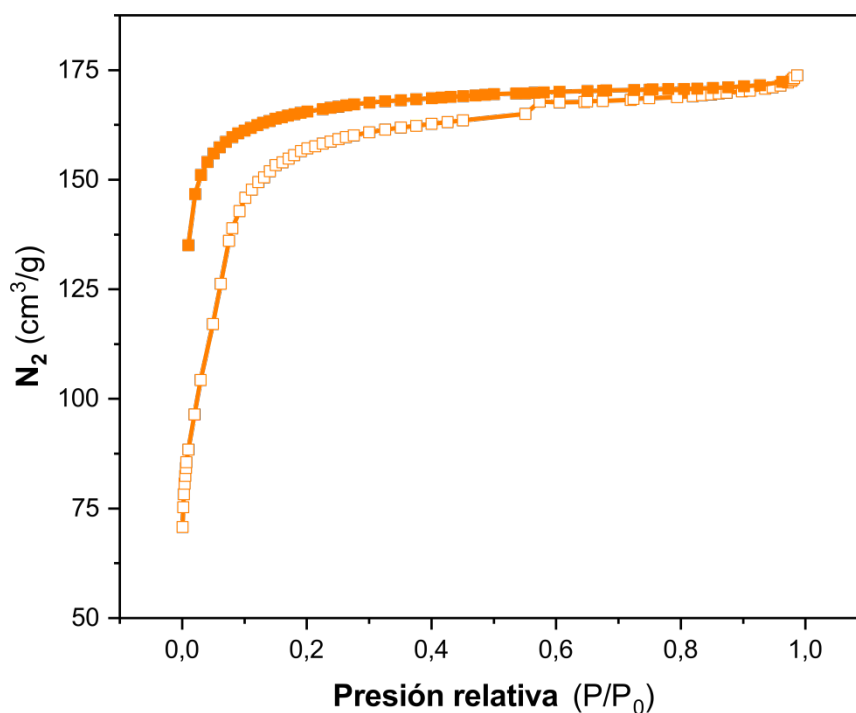
red tipo **dia interpenetrada** (red tipo adamantano interpenetrada) Recuérdese que la estructura general puede observarse en la figura precedente. No se han representado los átomos de hidrógeno con vistas a facilitar su visualización. La dimetilamina protonada presenta tres átomos de carbono, debido al desorden de los mismos observados a la hora de resolver la estructura, mostrando una ocupación cada uno de dos tercios.

La USC inorgánica del material **InPF-60** cuenta con un único centro metálico (figura 6.2), al cual le rodean un total de cuatro carboxilatos procedentes de un mismo número de aniones orgánicos puente. Tres de los mtb<sup>4</sup> se encuentran coordinados al indio mediante enlaces de tipo pinza, mientras que el restante se une a este únicamente a través de uno de los oxígenos, dejando libre la pareja. De la misma manera, cada molécula orgánica presenta el mismo número de carboxilatos enlazados de cada una de las formas comentadas. Consecuentemente, la estructura resulta aniónica. La carga eléctrica es contrarrestada por la presencia de una molécula de dimetilamina protonada, formando enlace de hidrógeno al oxígeno no coordinado del anión orgánico. La amina protonada procede de la descomposición de la DMF durante la reacción de síntesis del material. La tabla a continuación expone los principales valores de los enlaces de la esfera del centro metálico (tabla 6.2).

**Tabla 6.2.** Parámetros principales de la estructura del material **InPF-60**.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Distancia (Å)
In1-O2	2,375(11)	In1-O00G	2,115(11)
In1-O7	2,302(12)	In1-O00P	2,187(10)
In1-O15	2,204(9)	In1-O00S	2,213(11)
In1-O002	2,377(13)	In1-O5 (no coord.)	2,868

La consecuencia de tal disposición es la generación de dos redes tridimensionales interpenetradas entre sí (figura 6.2). El resultado es una porosidad con múltiples aplicaciones potenciales. El estudio de dicha porosidad mediante adsorción de nitrógeno, proporcionó un dato de superficie BET de 678 cm<sup>2</sup>/g, un valor que si bien corresponde aproximadamente a la mitad del reportado al estudiar el material **InPF-110** (figura 6.3), (recuérdese que el InPF-110 es además mesoporoso) tiene una porosidad que le hace muy buen candidato en múltiples aplicaciones catalíticas, de sorción o de intercambio iónico, entre otras.



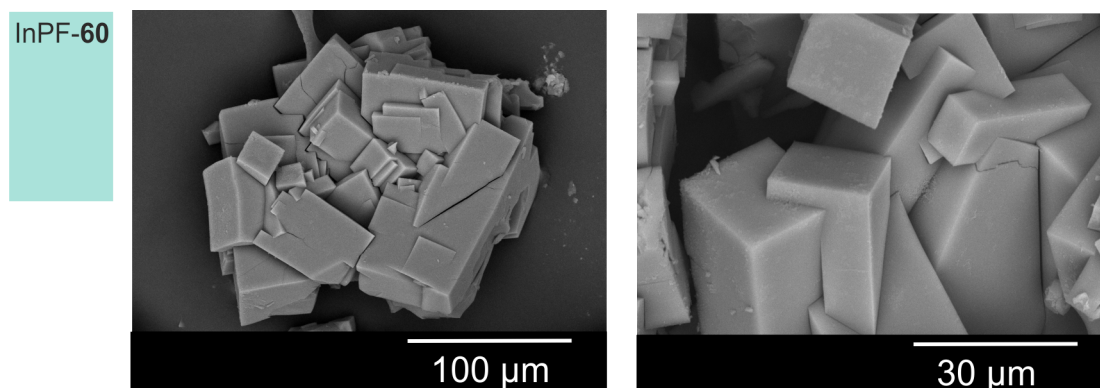
**Figura 6.3.** Gráfica de adsorción (marcada con cuadrados sin relleno) y desorción (marcada con cuadrados con relleno) del material **InPF-60**.

El estudio topológico permitió determinar la correspondencia de la estructura del material **InPF-60** con una red tipo **dia** uninodal.<sup>207</sup> Esto se debe a que el carbono central de la molécula orgánica puente y los centros metálicos son idénticos a efectos topológicos. Además, en total dos redes tipo diamante independientes se interpenetran en la estructura.

La observación de los cristales a través del microscopio óptico da cuenta de la presencia de maclas debido a la nucleación y al crecimiento de los mismos durante la síntesis. Esto mismo se corrobora en el microscopio electrónico de barrido (figura 6.4).

<sup>207</sup> Red dia, uninodal, en donde cada nodo se conecta a cuatro más; {6<sup>6</sup>}; [6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2)].





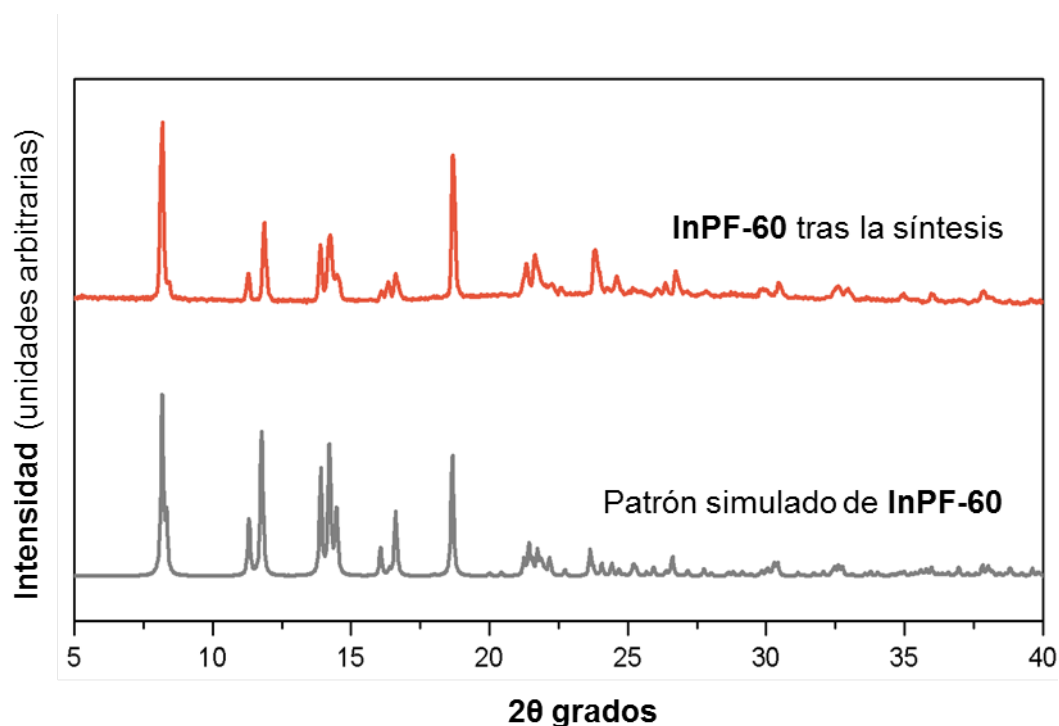
**Figura 6.3.** Imagen de microscopio electrónico de barrido del material **InPF-60**.

### 6.3 Caracterización fisicoquímica del material tipo MOF InPF-60

Para la obtención de las cantidades de material deseadas, se realizaron síntesis individuales según la síntesis indicada, acumulando el producto final. Los cristales muestran un tono traslucido y amarillento, con un hábito externo prácticamente cúbico (como se ha señalado en la figura 6.4). Se realiza primero un lavado con DMF y agua y, consecutivamente se suceden al menos tres ciclos de lavado y centrifugado con etanol. Tras secar el material a temperatura ambiente y ser molido para reducir el tamaño de grano, se realizó su caracterización mediante difracción de rayos X de polvo cristalino (figura 6.5), análisis químico elemental y espectrometría infrarroja. Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal proporcionan la formulación química del material:  $[\text{In}(\text{mtb})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot L$ , en el que *mtb* representa la molécula orgánica desprotonada,  $\text{mtb}^{-4}$ , mientras que *L* lo constituyen las moléculas de disolvente.

#### *Difracción de rayos X de polvo cristalino*

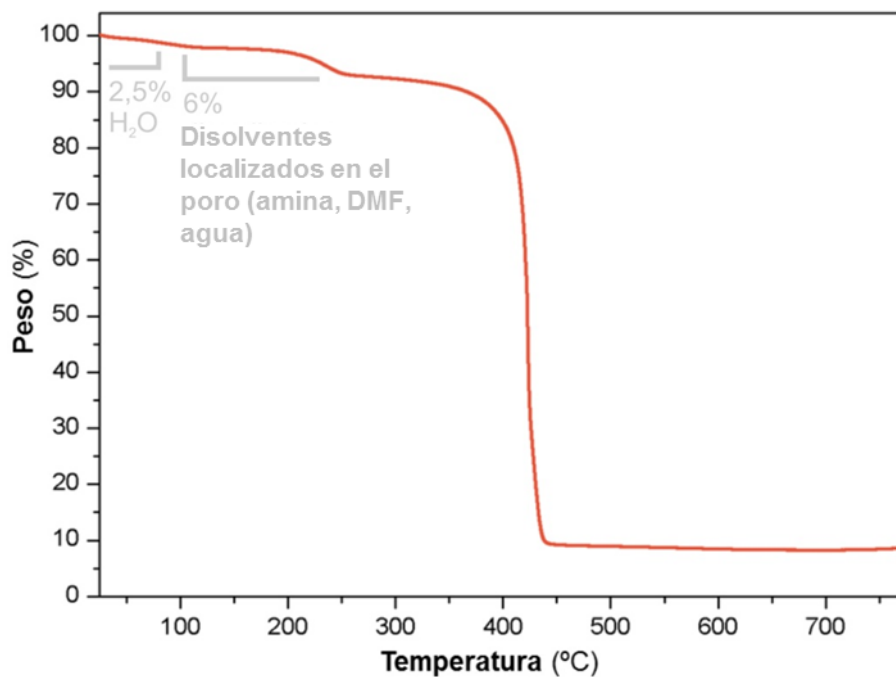
La pureza del material y su cristalinidad se contrastaron tras cada síntesis mediante el análisis del difractograma de rayos X de polvo cristalino (figura 6.5).



**Figura 6.4.** Difractogramas correspondientes al material tipo MOF **InPF-60**. De arriba abajo, en rojo el patrón experimental obtenido tras la síntesis de la muestra, y en gris el patrón matemático de la estructura, según la simulación a partir de los datos cristalográficos.

### *Experimentos termogravimétricos*

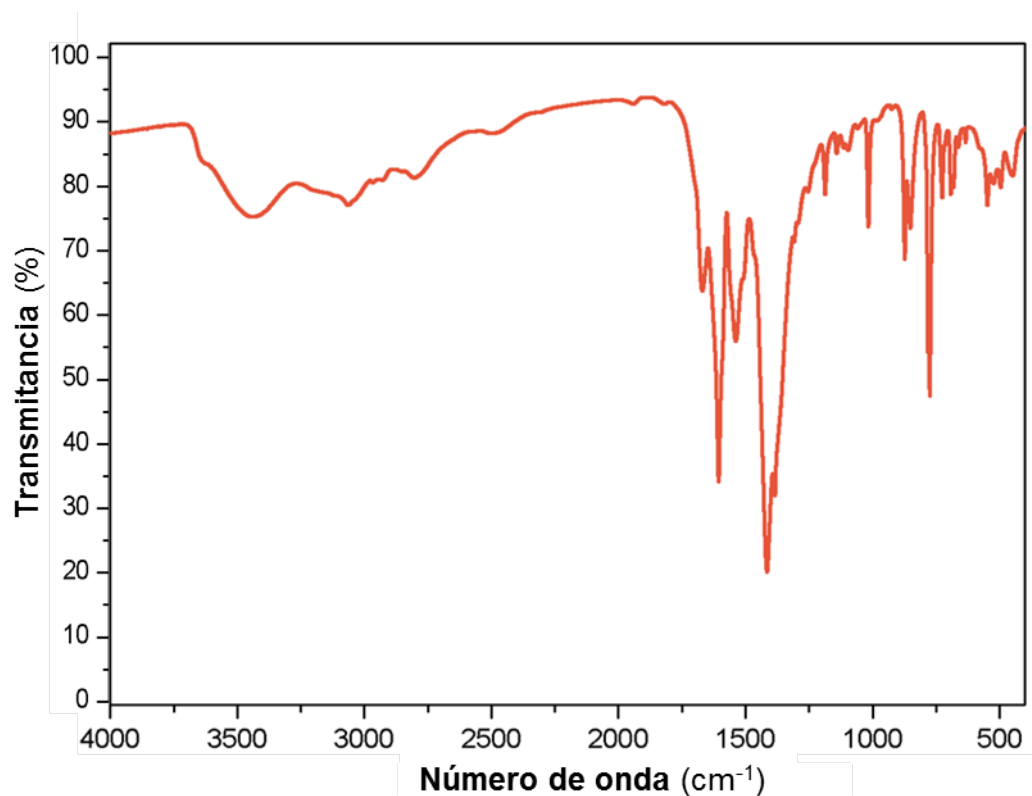
La gráfica (figura 6.5) muestra que el material permanece aparentemente estable hasta los 400 °C. Una pérdida de masa de aproximadamente un 6% a 250 °C se asigna a la evaporación de los disolventes contenidos en la porosidad (DMF, agua, etanol, o aminas no protonadas). La última de las pérdidas significativas se produce a 400 °C. A esta temperatura tiene lugar la descomposición del material. En atmósfera de aire, en presencia de oxígeno, se produce la combustión de la matriz amorfa orgánica resultante, restando únicamente óxido de indio.



**Figura 6.5.** Análisis termogravimétrico del material tipo MOF **InPF-60** tras su síntesis, realizado en aire, entre 30 y 800 °C, con un flujo de 10 mL/min y un gradiente de 10 °C por minuto.

### *Espectrometría infrarroja*

El espectrograma (figura 6.6) muestra los valores de transmittancia frente a la radiación infrarroja, pudiéndose observar las señales características de los siguientes enlaces atómicos: 3637  $\nu$ (N-H), 3424  $\nu$ (O-H), 3059  $\nu$ (C-H aromáticos), 2802  $\nu$ (C-H), 1671, 1600  $\nu$ (C=O), 1531  $\nu$ (C=C), 1412  $\nu$ (C-C), 1188, 1016, 848, 875  $\nu$ (C-C aromáticos), 773 y 708  $\nu$ (C-C), 449  $\nu$ (In-O).



**Figura 6.6.** Espectrograma de infrarrojos del material tipo MOF **InPF-60**, según la explicación del párrafo superior.

### *Análisis elemental*

El análisis elemental se solicitó tras la síntesis y el lavado del material. Estos datos se expresan como los datos obtenidos frente a cifras teóricas esperadas (E) según la fórmula propuesta,  $[\text{In}(\text{mtb})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot\text{L}$  (donde  $\text{L} = 0,75(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Las diferencias mostradas son atribuibles a moléculas de disolventes localizadas en los poros del material.

Carbono: 54,50% (55,46%); Hidrógeno: 4,37% (3,86%); Nitrógeno: 1,68% (2,09%).

#### 6.4 Procedimiento metodológico de los experimentos de la actividad catalítica del material InPF-60

Para el empleo como catalizador del material tipo MOF **InPF-60**, se lavó primero en etanol durante tres días, renovando el disolvente cada 24 horas. Posteriormente, el catalizador se calentó a 120 °C durante un período de 24 horas al vacío a fin de eliminar aquellos posibles restos de disolvente que pudieran estar ocluidos en los poros, en la superficie de los cristales o entre los mismos. La temperatura se escogió en función de los datos obtenidos en los experimentos termogravimétricos.

En los experimentos de la RMC de Strecker, se siguió un procedimiento idéntico al mostrado en el caso de las partes cuarta y quinta de la memoria, siempre adaptado a las temperaturas indicadas previamente en este apartado. Durante la realización del experimento, la combinación de cetona, amina y trimetilsilil cianuro (TMSCN) se depositó, en las cantidades apropiadas (1.1:1:1.1), en el interior de un tubo de tipo *Schlenk* sometido a un flujo de N<sub>2</sub>, donde se había introducido previamente el MOF y el agitador magnético adecuado. La mezcla, a 25 °C, se agitó a 300 revoluciones por minuto.

De la misma forma, durante la realización de los experimentos para la RMC de Ugi, la combinación del aldehído, de la amina, y del ciclohexil isocianuro se depositó, en las cantidades determinadas (0,76 mmol de cada uno), en el interior de un tubo de tipo *Schlenk* sometido a un flujo de N<sub>2</sub>, donde se habían introducido previamente el MOF (según el mol% de catalizador analizado) y el ácido benzoico (0,84 mmol), el volumen determinado de etanol, si fuera necesario y hasta 1 mL, y el agitador magnético adecuado. La mezcla, a 25 °C, se agitó a 600 revoluciones por minuto.

Las reacciones se monitorizaron al final mediante las técnicas de cromatografía de gases y de resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H NMR) empleando cloroformo deuterado. El exceso en los reactivos de partida se empleó como marcador. En cuanto al resto de la reacción, se mezcló con diclorometano para recuperar el catalizador mediante su filtración. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de forma previa y posterior a cada experimento garantizaron la estabilidad cristalina de los materiales tipo MOF. Se ajustaron las mismas condiciones para todos los reactivos de igual RMC, ya que no se optimizaron para cada reacción individualmente.

## 6.5 Reacciones multicomponente de Strecker y de Ugi mediante el empleo del material catalizador InPF-60

Para la correcta contrastación, el material fue evaluado como catalizador, primero de la RMC de Strecker y, posteriormente, de la RMC de Ugi. Los resultados se muestran en las tablas a continuación (tablas 6.3 y 6.4).

**Tabla 6.3.** Reacción multicomponente de Strecker mediante el empleo de acetofenona, anilina y TMSCN, y el material tipo MOF **InPF-60**.

Núm.	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	0,5	4 h	92 %	184

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: acetofenona, anilina, TMSCN (relación entre reactivos: 1.1:1:1.1), mol% de catalizador **InPF-60**, [In(mtb)]<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>·L, atmósfera de ázoe, sin disolvente, 25 °C. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

A partir de los datos mostrados en la tabla, el material **InPF-60** cataliza la reacción de Strecker hasta un rendimiento superior al 90% en un tiempo de cuatro horas. El valor lo coloca en segunda posición según el rendimiento obtenido frente al material **InPF-110** (99%) y los valores redactados en la parte anterior, de 79 y 86% respectivamente para los MOF **InPF-50** e **InPF-51**.

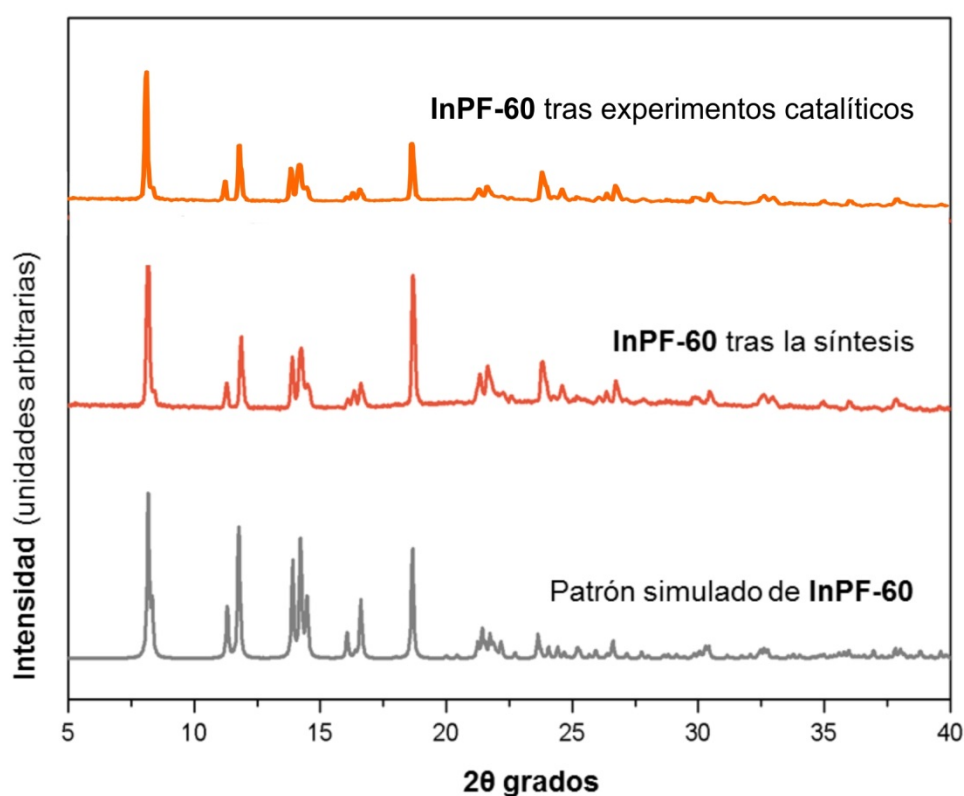
**Tabla 6.4.** Reacción multicomponente de Ugi mediante el empleo de acetofenona, anilina y TMSCN, y el material tipo MOF **InPF-60**.

Núm.	Cantidad de catalizador (mol%) <sup>a</sup>	Etanol (mL)	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
2	0,5	-	1 h	53 %	106
3	0,5	1	1 h	62 %	124
4	1	1	1 h	65 %	65

<sup>a</sup>Condiciones metodológicas: benzaldehído, anilina, ácido benzoico y ciclohexil isocianuro (relación entre reactivos: 1:1:1.1:1), mol% de catalizador **InPF-60**, [In(mtb)]<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>·L, atmósfera de azoe, 25 °C, rendimiento tras 1 hora de reacción. La presencia de etanol y el volumen empleado se explicitan en la columna nombrada a tal efecto. <sup>b</sup>Rendimiento analizado mediante <sup>1</sup>H RMN y GC-MS a partir de la toma de muestras directamente de la reacción sin tratamiento ulterior. <sup>c</sup>TON= (mmol de sustrato/mmol catalizador).

Sin embargo, en la reacción multicomponente de Ugi, los valores son inferiores y más próximos a los que se obtuvieron con el material poroso **InPF-110** (58% para este último, en términos comparativos para los valores mostrados en la tabla precedente). El mayor de los rendimientos, del 67% se consigue empleando un 1 mol% de catalizador y en etanol como medio de reacción.

La figura 6.7 aporta información sobre la estabilidad del catalizador tras las reacciones catalíticas, pues muestran los difractogramas correspondientes tras los experimentos.

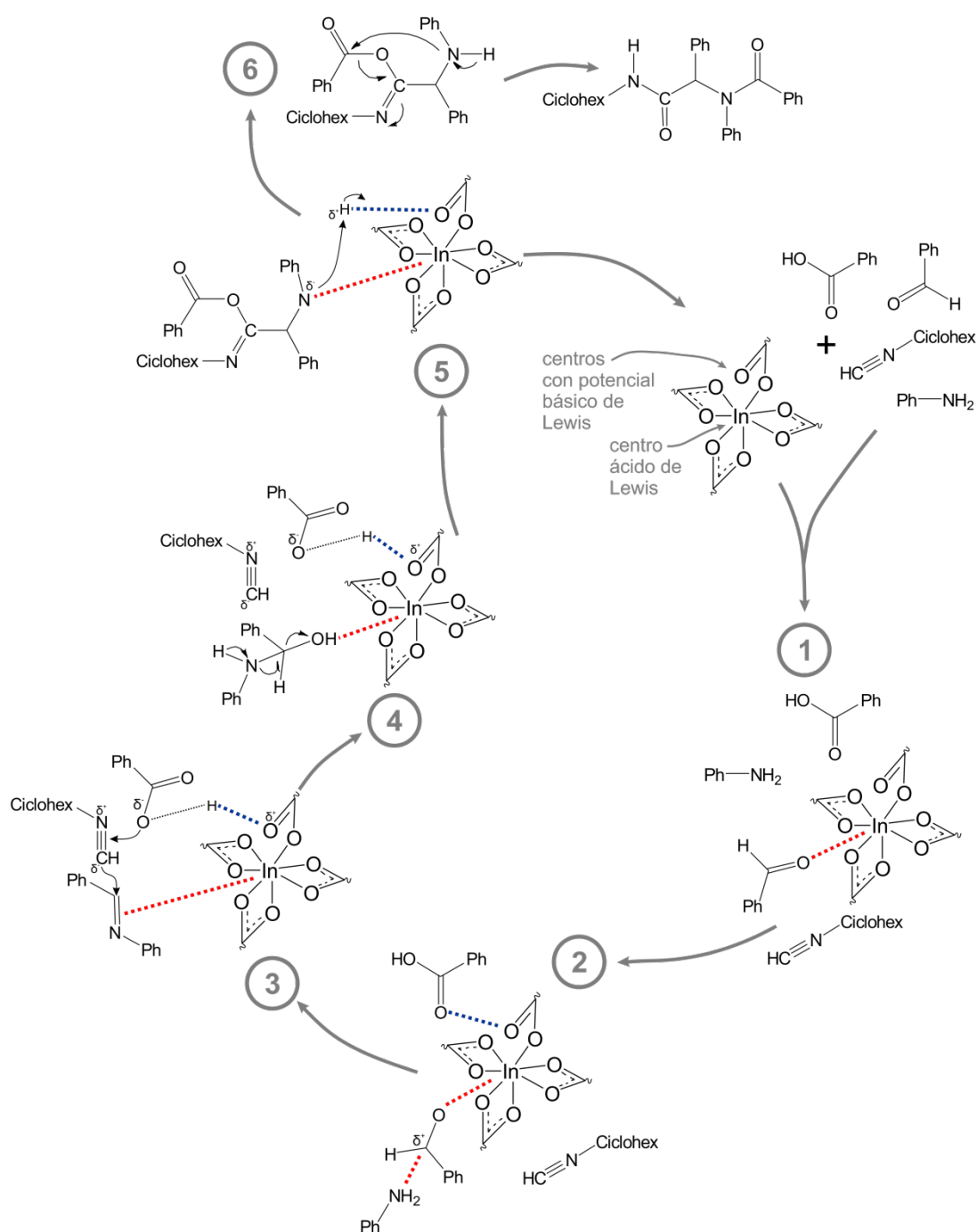


**Figura 6.7.** Difractogramas correspondientes al material **InPF-60**, tras la síntesis, y tras el primer experimento catalítico en el contexto de la reacción de Strecker.

## 6.6 Propuesta y descripción del mecanismo de la reacción

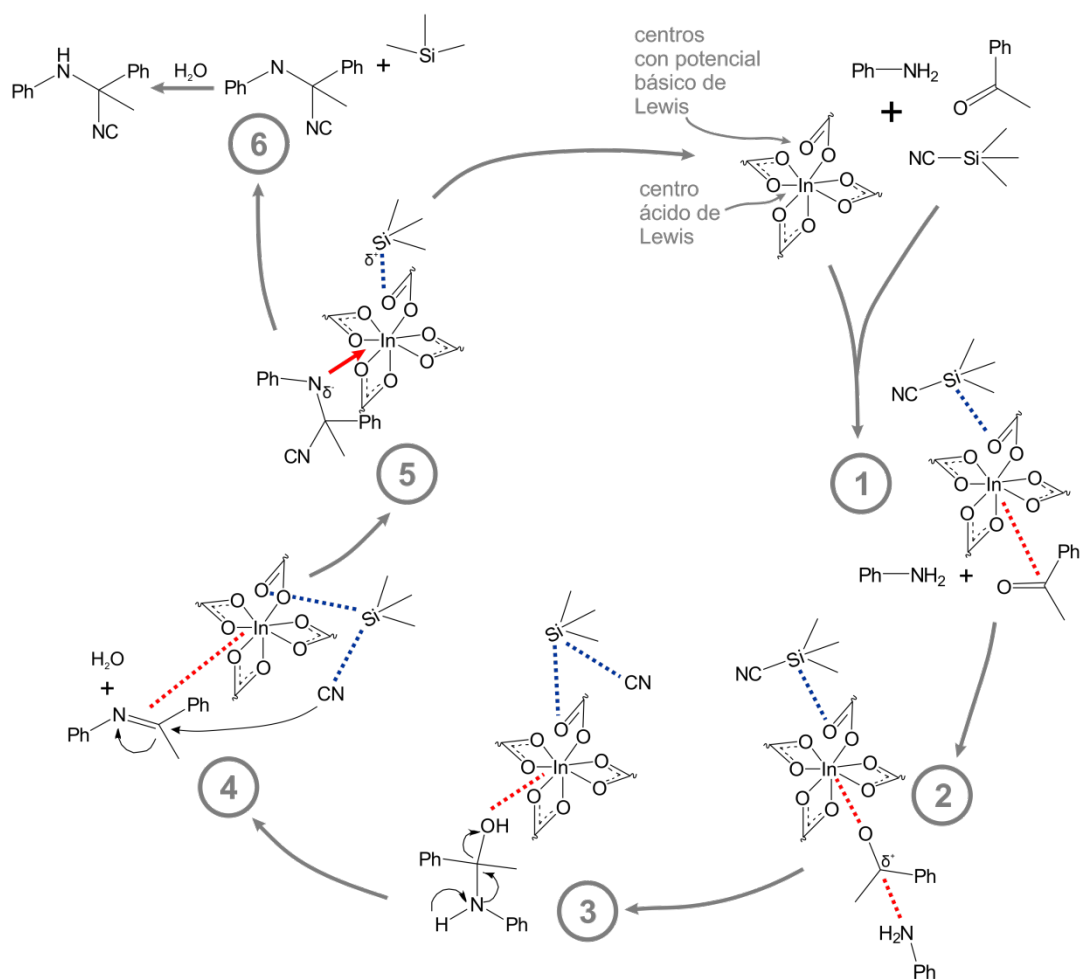
A partir del esquema, se vuelve a plantear el mecanismo dual como dinámica de la reacción multicomponente de Ugi (figura 6.8). Un planteamiento similar

al descrito para los materiales laminares es también el propuesto para la reacción de Strecker figura 6.9).



**Figura 6.8.** Mecanismo de la reacción de Ugi para el material tipo MOF **InPF-60**. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.





**Figura 6.9.** Mecanismo de la reacción de Strecker para el material tipo MOF **InPF-60**. Se representa únicamente la USC del material para una mejor visualización.

## 6.7 Observaciones principales y estado de la contrastación

A partir de los resultados y los datos expuestos a lo largo de esta parte sexta, se realizan las siguientes observaciones.

**Ø11:** La combinación simultánea, en un recipiente de Teflón con capacidad para 23 mL, de 45 mg de nitrato de indio polihidratado y 45 mg de molécula orgánica puente  $\text{H}_4\text{mtb}$ , junto a 2,5 mL de  $\text{N,N}$ -dimetilformamida y 1 mL de ácido nítrico concentrado, permiten la síntesis en condiciones de máxima pureza del material **InPF-60** tras 48 horas a  $150^\circ\text{C}$ .

**Ø12:** El estudio cristalográfico y cristalquímico de la estructura muestra una estructura tridimensional con la presencia de centros activos ácidos y

básicos, y la existencia de porosidad, confirmada mediante experimentos de adsorción de nitrógeno,

**Ø13:** El empleo del material **InPF-60** en la Reacción Multicomponente de Strecker presenta altos rendimientos, en las mismas condiciones experimentales que las empleadas para el estudio de los materiales precedentes. Sin embargo, los porcentajes alcanzados son inferiores para la reacción multicomponente de Ugi.

**Ø14:** El empleo del material **InPF-60** en la reacción multicomponente de Ugi presenta altos rendimientos próximos al material **InPF-110**.

**Ø15:** El mecanismo propuesto satisface lo observado a lo largo de los experimentos catalíticos tanto de esta parte, como de las precedentes. Se considera que tanto la reacción de Strecker como la de Ugi son catalizadas por los centros ácidos y básicos del material.

Por lo tanto,

***no H y SA<sub>1-4/c</sub> y Ĉ<sub>1-3/5</sub> → probablemente no P***

Las observaciones **Ø11** a **Ø15** arrojan las mismas observaciones que las constatadas en la parte quinta de la presente memoria. Se considera que el planteamiento hipotético **H** no es correcto tras dos contrastaciones, resultando inexacto, siempre considerando los supuestos auxiliares (**SA**) y las condiciones (**Ĉ**) propuestas. A partir de todo ello, un estudio sobre la integración de estos datos en el contexto científico actual permitirá obtener las conclusiones finales de este trabajo.

## Parte Séptima

**De la contextualización de los materiales mostrados, su síntesis y sus propiedades catalíticas: Sobre la creación de una base de datos a fin de desarrollar un análisis estadístico y sentar las bases de un futuro estudio de sus características químicas y cristalográficas que permita el diseño de materiales tipo MOF de indio.**

*“The belief that science proceeds from observation to theory is still so widely and so firmly held that my denial of it is often met with incredulity. I have even been suspected of being insincere of denying what nobody in his senses would doubt.*

*But in fact the belief that we can start with pure observation alone, without anything in the nature of a theory is absurd; as may be illustrated by the story of the man who dedicated his life to natural science, wrote down everything he could observe, and bequeathed his priceless collection of observations to the Royal Society to be used as evidence. This story should show us that though beetles may profitably be collected, observations may not.”<sup>208</sup>*

Karl Popper. *Conjectures and Refutations*<sup>209</sup>

A lo largo de las tres últimas partes de la presente memoria se han expuesto un mismo número de estudios de caso. Estos tenían como finalidad el realizar observaciones particulares relacionadas con las características cristaloquímicas de diversos materiales tipo MOF de indio, y la evaluación de su actividad catalítica. De esta forma se podría contrastar el planteamiento hipotético propuesto al inicio de este trabajo y establecer las conclusiones finales.

---

<sup>208</sup>“La creencia de que la ciencia procede de la observación a la teoría está tan difundida y es tan fuerte que mi negación de ella a menudo choca con la incredulidad. Hasta se ha sospechado de que no soy sincero, de que niego lo que nadie, en su sano juicio, puede dudar. En realidad, la creencia de que podemos comenzar con observaciones puras, sin nada que se parezca a una teoría, es absurda. Este absurdo queda bien ilustrado por la historia del hombre que dedicó su vida a la ciencia natural, anotó todo lo que podía observar y transmitió su inestimable colección de observaciones a la *Royal Society* para que la usara como material inductivo. Esta historia nos muestra que, si bien la recolección de escarabajos puede ser útil, la de observaciones no lo es.” Traducción a partir de: Popper, K. R. (1991). *Conjeturas y refutaciones: el desarrollo del conocimiento científico*. Barcelona, España: Paidós Ibérica, p.72.

<sup>209</sup>Popper, K. (2014). *Conjectures and refutations: The growth of scientific knowledge*. Londres, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos de América: Routledge (año de publicación del libro original, 1963), p. 61.

Esta parte séptima constituye un ejercicio de integración de los datos obtenidos en los capítulos anteriores, en el marco de la totalidad de aquello expuesto en la literatura hasta la fecha de este trabajo para los materiales tipo MOF de indio. Se pretende conocer el encaje de los datos recopilados en las partes previas con la literatura existente y sus formulaciones. Lo que se persigue es, consecuentemente, establecer cierto tipo de explicación nomológica sobre las tendencias que permita relacionar los hechos particulares compilados en el marco de una generalidad normalizada, y analizar el efecto de tal reunión. No se trata, por tanto, de una introducción (ya realizada en su momento al principio de este trabajo), sino de un ejercicio proactivo para conocer lo que existe y observar cómo encajan en ello los nuevos resultados.

Con este fin, se han recopilado todas las estructuras sintetizadas hasta 2018 mediante el uso de los motores de búsqueda *ConQuest*,<sup>210</sup> *Reaxys*,<sup>211</sup> y *SciFinder*.<sup>212</sup> Como resultado, se han obtenido un total de 813 estructuras, de las cuales 267 corresponden a materiales tipo MOF de indio. Estos resultados se han reunido en una tabla (ver anejo final), que para su elaboración, ha requerido de un análisis individual de cada estructura y de las diferentes recetas sintéticas.<sup>213</sup> Con el fin de homogeneizar dicha información, todas las medidas proporcionadas por los autores se unificaron a fin de resultar comparables. De esta forma, se ha creado una base de datos que permite conocer las características globales y las tendencias que muestran los materiales obtenidos hasta la fecha empleando indio, sus síntesis, así como relaciones estadísticas entre todas estas variables observadas. Por primera vez, se reúne en un mismo lugar una recopilación bibliográfica exhaustiva, con el debido tratamiento de los datos, junto a observaciones y afirmaciones hasta ahora se encuentran diseminadas en múltiples publicaciones o, incluso, son propias de la transmisión oral en el laboratorio entre científicos e investigadores.

Debe considerarse que, la hora de recopilar todos los materiales existentes, ha surgido la necesidad de aclarar y perfilar las definiciones con el fin de exigir a estas el mayor de los rigores. Así, los materiales tipo MOF integrados en el

---

<sup>210</sup> Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures. *Acta Crystallographica, B*(58), 389-397.

<sup>211</sup> *Reaxys*, versión 1.7.8; Elsevier. Ver en línea: [www.reaxys.com](http://www.reaxys.com).

<sup>212</sup> *SciFinder*, Chemical Abstracts Service: Columbus, OH, Estados Unidos de América. Ver en línea: <http://scifinder.cas.org>.

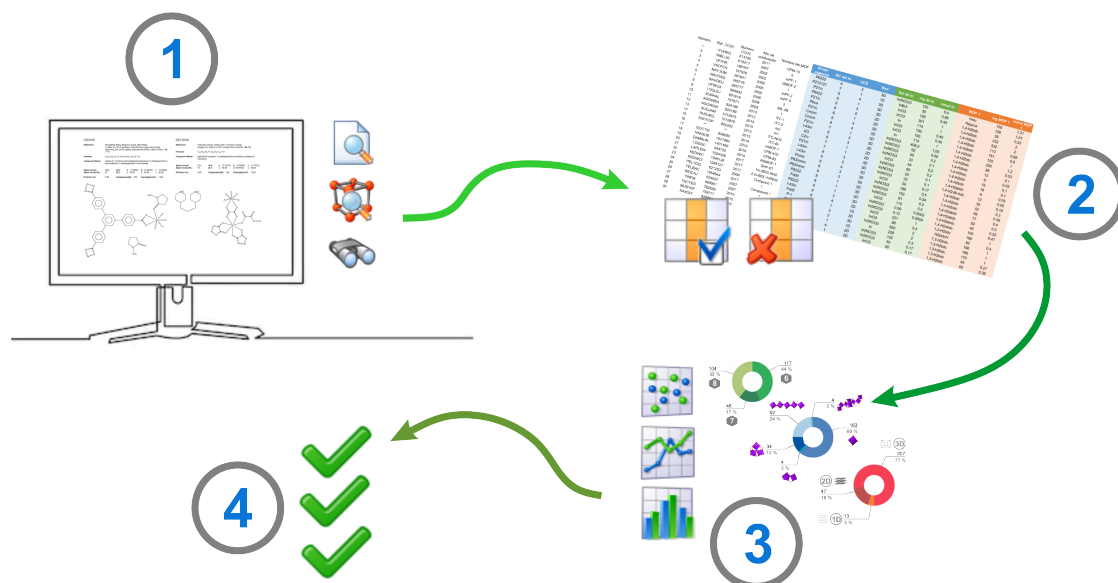
<sup>213</sup> Los datos se reúnen en una tabla localizada en el Anexo final, posterior a la Octava parte, tras las observaciones finales y las conclusiones.

análisis responderán a unos criterios sistemáticos reconocibles y metódicos, los cuales serán aclarados a continuación.

Por lo tanto, primero se presentarán las fórmulas oficiales, propuestas por la IUPAC,<sup>214</sup> las razones por las que estas no se ajustan al rigor necesario de una definición, y los motivos por los cuales carecen de utilidad a la hora de realizar un trabajo de reunión como el que se muestra. Seguidamente, se propondrá una definición, la cual servirá de fundamento para la recopilación de dichos datos y su posterior análisis. Finalmente, se adjuntará la tabla oportuna en su completitud.

Además, se tomarán en consideración las propiedades estructurales y las características cristalográficas, físicas y químicas de los materiales estudiados **InPF-110**, **InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-60** para, posteriormente, ser analizados sus procesos de síntesis a fin de establecer su encaje entre aquellas recetas que, por frecuentes, instituyen métodos de referencia.

Por último, la comparación y el estudio de los datos catalíticos publicados permiten relacionar qué elementos característicos de los materiales desempeñan un papel destacado en cada una de las reacciones propuestas, ayudando a dilucidar las propiedades necesarias a la hora de diseñar futuros catalizadores de indio (figura 7.1).



<sup>214</sup> El acrónimo corresponde a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, conocida en inglés como *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Durante toda la séptima parte se recurrirá a la abreviación para referirse a la misma.

**Figura 7.1.** Los pasos para la realización de esta compilación han consistido en: (1) la búsqueda de la información en las bases de datos y en las publicaciones; (2) la estructuración de la información, el cribado de la misma, y la homogeneización de las unidades de medida y de expresión de las recetas de síntesis, así como de la descripción cristalográfica de los materiales tipo MOF; (3) el análisis de la tabla resultante y el encaje de los materiales de la presente memoria **InPF-110**, **InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-60**; (4) y la exposición de las observaciones y las conclusiones.

## 7.1 Sobre la definición de material tipo MOF para su consideración en el análisis estadístico

A continuación se presenta la definición para un material tipo MOF que propone la IUPAC:<sup>215</sup>

*“Metal-Organic Framework, abbreviated to MOF, is a Coordination Polymer (or alternatively Coordination Network) with an open framework containing potential voids.”*<sup>216</sup>

La enunciación expuesta requiere, en primer lugar, de ciertas aclaraciones, tal es el caso del concepto “polímero de coordinación” o “red de coordinación”, que serán precisadas posteriormente. Lo más destacado de esta definición lo componen dos aspectos que hacen inviable la aceptación de dicha propuesta, al carecer de los fundamentos sistemáticos, científicos y rigurosos que requiere toda explicación. El primer aspecto se refiere al empleo de una disyunción entre dos conceptos que no corresponden a una misma categoría, y carentes de equivalencia como son “polímero de coordinación” o “red de coordinación”. A modo de símil, podríamos definir el indio como un elemento químico o, en su defecto, como un átomo. Ambos términos son adecuados, pero proponen dos niveles de aproximación diferentes que, planteados como disyunción, impiden una clasificación adecuada y delimitada. Por otro lado, el segundo aspecto de un material tipo MOF vendría definido únicamente por una característica potencial no sistemática que pudiera o no darse. ¿Puede definirse un material

---

<sup>215</sup> Las propuestas han sido publicadas en: (a) Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., García-Martínez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001-3004. También están disponibles en red: <http://publications.iupac.org/pac/pdf/2013/pdf/8508x1715.pdf> y (b) Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., García-Martínez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724. Las mismas referencias son válidas para las definiciones de “polímero de coordinación” y “red de coordinación” que se presentan a continuación.

<sup>216</sup> En español: *Metal-Organic Framework*, abreviado mediante el acrónimo *MOF*, es un polímero de coordinación (o alternatively una red de coordinación) con una estructura abierta la cual contiene potencialmente espacios libres y vacíos.

mediante una característica que unas veces existe y otras no? Esto es definitivo para rechazar la definición y constituye, junto a lo expuesto, razón principal por la cual se prescinde de la idea en la presentación de la terminología mostrada en la parte primera.

En el mismo conjunto de recomendaciones, la IUPAC propone dos definiciones, la primera para “polímero de coordinación”:

*“A Coordination Polymer is a coordination compound continuously extending in 1, 2 or 3 dimensions through coordination bonds.”<sup>217</sup>*

Y, una segunda para “red de coordinación”:

*“A Coordination Network a coordination compound extending, through coordination bonds, in 1 dimension, but with cross-links between two or more individual chains, loops or spiro-links, or a coordination compound extending through coordination bonds in 2 or 3 dimensions.”<sup>218</sup>*

Tomando cierta distancia con las formulaciones institucionales, al inicio de una de las publicaciones consideradas de referencia al respecto<sup>219</sup> no se propone ninguna definición real para dichos materiales. Sin embargo, si se realiza una enumeración de alguna de sus propiedades:

*“Metal-organic frameworks, or MOFs, have emerged as an extensive class of crystalline materials with ultrahigh porosity and enormous internal surface areas, extending beyond 6000 m<sup>2</sup>/g. These properties, together with the extraordinary degree of variability for both the organic and inorganic components of their structure, make MOFs of interest for potential applications [...].”<sup>220</sup>*

---

<sup>217</sup> En español: Un polímero de coordinación es un compuesto de coordinación que se extiende infinitamente a lo largo de 1, 2 o 3 dimensiones, mediante enlaces de coordinación.

<sup>218</sup> Red de coordinación, en español: compuesto de coordinación que se extiende, mediante enlaces de coordinación, a lo largo de una dimensión, pero con enlaces cruzados entre dos o más cadenas individuales, bucles o a modo de compuesto espiro o, en su caso, un compuesto de coordinación que se extiende a través de enlaces de coordinación en 2 o 3 dimensiones del espacio.

<sup>219</sup> Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.

<sup>220</sup> En castellano: Los *Metal-Organic Frameworks*, o *MOF*, se han convertido en una amplia clase de materiales cristalinos con una alta porosidad y áreas enormes de superficie interna, que se extienden más allá de los 6000 m<sup>2</sup>/g. Estas propiedades, junto con el extraordinario grado de versatilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos de su estructura, hacen que los *MOF* sean de interés para multitud de aplicaciones potenciales.

A partir de todo ello, y con el fin de establecer una definición adecuada para la selección de los materiales considerados en este trabajo, se propone realizar un breve repaso de las propiedades y los elementos sistemáticos cuya combinación puede proporcionar una idea global mucho más clara, fina, y detallada. En este sentido, cabe destacar como propiedades fundamentales de los materiales tipo MOF la naturaleza cristalina y periódica de sus estructuras, su carácter artificial, la distinción de sus componentes, y la vinculación entre ellos.



*Los materiales tipo MOF son de naturaleza cristalina.*

Sus estructuras presentan un orden periódico en las tres direcciones del espacio, independientemente de sus características topológicas. A su vez, esta cristalinidad les confiere la posibilidad de ser empleados en diversas aplicaciones, siempre relacionadas con sus propiedades estructurales, tales como la porosidad, entre otros. Su cristalinidad permite abordar fácilmente el estudio del armazón mediante técnicas de difracción de rayos X con resultados altamente satisfactorios.



*Los materiales tipo MOF son artificiales.*

Con este aspecto no solo se enfatiza que se trata de materiales sintetizados en el laboratorio o en la industria. También se relega a otra categoría o clasificación a todas aquellas estructuras que se encuentran en la naturaleza, aunque su síntesis sea habitual en diversos contextos de producción. Es el caso, por ejemplo, de los oxalatos, los acetatos o los citratos, entre otros. En efecto, se trata de materiales caracterizados y descubiertos desde hace tiempo. Por lo tanto, su carácter artificial permite excluir compuestos que no presentan técnicamente los mismos orígenes.



*Los materiales tipo MOF se diseñan mediante la combinación de una parte orgánica y otra inorgánica.*

Dos unidades características: la parte orgánica y la inorgánica, separable y diferenciable. Como se comentó en la introducción, estas dos partes son las que componen el material.





*Los materiales tipo MOF presentan enlaces químicos fuertes al menos en una de las dimensiones del espacio. A diferencia de los denominados complejos organometálicos, la naturaleza tridimensional de los materiales tipo MOF surge, como mínimo, de cadenas periódicas, las cuales contienen en todo momento enlaces químicos fuertes (como el enlace covalente) para la unión de las partes orgánica e inorgánica. Estas cadenas pueden vincularse mediante fuerzas débiles (enlaces de hidrógeno, o de Van der Wals), o fuertes, como en los casos de las láminas o de los armazones propiamente tridimensionales.*



*La presencia de porosidad es una propiedad posible y común.*

Como se ha observado en esta memoria no todos los materiales cuentan con porosidad significativa,. En diversos casos, los materiales tipo MOF publicados son especialmente densos.<sup>221</sup>



*La vinculación entre las partes orgánica e inorgánica se realiza a través de los grupos funcionales de la primera.*

Por regla general y, por tanto, sobre todo desde un punto de vista nómico, no se dan enlaces carbono-metal, como en organometálicos. Las moléculas orgánicas conectoras suelen vincularse con los centros metálicos mediante sus grupos funcionales, siendo muy destacado el caso de los ácidos carboxílicos. Otros ejemplos son los grupos sulfonato, fosfonato o los azolatos.

De esta forma, se pueden establecer los criterios sistemáticos útiles para la recopilación de la información publicada sobre los materiales tipo MOF de indio, quedando excluidos los oxalatos y todas aquellas estructuras carentes

---

<sup>221</sup> Ejemplos de ello se pueden consultar en (a) Pili, S., Rought, P., Kolokolov, D. I., Lin, L., da Silva, I., Cheng, Y., Marsh, C., Silverwood, I. P., García Sakai, V., Li, M., Titman, J. J., Knight, L., Daemen, L. L., Ramirez-Cuesta, A. J., Tang, C. C., Stepanov, A. G., Yang, S., Schröder, M. (2018). Enhancement of Proton Conductivity in Nonporous Metal–Organic Frameworks: The Role of Framework Proton Density and Humidity. *Chemistry of Materials*, 30(21), 7593-7602. (b) ZareKarizi, F., Joharian, M., Morsali, A. (2018). Pillar-layered MOFs: functionality, interpenetration, flexibility and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(40), 19288-19329. (c) Wang, X., Li, X., Ouyang, C., Li, Z., Dou, S., Ma, Z., Tao, L., Hou, J., Wang, S. (2016). Nonporous MOF-derived dopant-free mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(24), 9370-9374.

de periodicidad al menos en una de las dimensiones del espacio (compuestos organometálicos o complejos de coordinación discretos), así como aquellos materiales en donde se observan enlaces In-C (organometálicos). En función de todo lo expuesto, se propone la siguiente definición para definir los criterios de los materiales tipo MOF incluidos en la tabla:

Materiales cristalinos y artificiales, creados a partir de la disposición periódica de unidades inorgánicas con centros metálicos, y moléculas orgánicas puente, vinculadas con las primeras a través de sus grupos funcionales, mediante enlaces químicos fuertes, presentes, al menos, en una de las direcciones del espacio.

## **7.2 De las fuentes y la recopilación de los datos de los materiales tipo MOF de indio**

Los materiales tipo MOF de indio que forman este compendio pretenden constituir la totalidad de la familia de estructuras existentes. De cada uno se han recopilado hasta diciembre de 2018 los datos característicos listados a continuación:<sup>222</sup>

- Grupo espacial.
- Número de coordinación del centro metálico.
- Tipo de unidad básica de construcción (USC).
- Periodicidad de la estructura.

Posteriormente, en cuanto a la síntesis de los mismos, se indican las sales de indio, la molécula orgánica puente, las cantidades y proporciones de cada uno y su relación estequiométrica y sus características cristalográficas (entornos de coordinación, periodicidad de la red, simetría). Cuando alguno de los datos no es proporcionado por los autores, se ha obtenido analizando la estructura, o transformando las unidades en el caso de su síntesis. También se incluyen las moléculas orgánicas puente adicionales y los disolventes, así como los volúmenes empleados de los mismos. Finalmente, se especifican los recipientes en los cuales se han sintetizado los materiales, su naturaleza y su capacidad, y las temperaturas y los tiempos de reacción. En caso de algún procedimiento adicional (como la agitación previa de las mezclas), se enumeró

---

<sup>222</sup> Entre los datos característicos no se encuentran los valores de porosidad, por no haberse publicado de forma generalizada para cada una de las estructuras.

la información en la columna correspondiente (ver tabla completa en el anejo final).

Para cada material, se incorporan los principales datos de referencia y localización: nombre otorgado por los autores, bibliografía, DOI de la publicación, fórmula química, referencia de la base de datos del *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), si la hubiera. No se han considerado como único punto de partida la naturaleza de las publicaciones, sino también su inclusión en las mencionadas bases de referencia.

La totalidad de los MOFs presentados se han seleccionado atendiendo a los criterios sistemáticos propuestos. Por lo tanto, se han excluido:

- Materiales organometálicos y sin periodicidad estructural.
- Oxalatos.
- Materiales isoestructurales o cuya variación se debe únicamente a detalles auxiliares o anecdóticos (como, por ejemplo, la presencia de diferentes contraiones en casos de materiales isoestructurales con un armazón eléctricamente no neutro).
- Materiales que, aun siendo estructuras tipo MOF, no tienen publicadas sus condiciones de síntesis o estas son de acceso restringido y no públicas.
- Materiales cuyas variaciones se han realizado postsintéticamente.
- Materiales protagonistas de patentes sin datos suficientes accesibles públicamente.

Es preciso también destacar que, en el caso de la síntesis, se exponen únicamente aquellos materiales tipo MOF de indio obtenidos mediante el método hidrotermal/solvotermal. En el caso de este metal, son muy puntuales y reducidas en número las estructuras creadas a partir de otras técnicas, y no son representativas. Además, su incorporación no resultaría útil a efectos comparativos.

La figura 7.2, muestra un breve recorte de la tabla completa a lo largo de la página siguiente, se han incluido solo algunas de las columnas más representativas. La tabla se ordena según el número de carboxilatos de la molécula u anión orgánico puente principal.

Número	Formula	Ref. CCDC	Nombre del MOF	Grupo especial	NC del In	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2	mmol MOP 2	Estequiom aria	Temperatu ra °C	Tiempo h
1	[In2(OH)(me)5] solv	IVUEQ	CPM-10	P6522	6	2	3D	In(NO3)3	120	0.4	Hinc	150	1.21				1.3	120	120
2	[In82(OH20)2(glyca)]	NIBLUG		P212121	7	1	1D	InB3	30	0.85	Hpyzca	126	1.01				1.1-25	70	24
3	[In2(OH)3(bdc)1.5]	UFNIR	InPF-1	P21/c	6	4	3D	InC3	100	0.45	1,4-H2bdc	55	0.33				1.0-7	150	20
4	[InH(bdc)2]	VACROV	OMOF-2	P6422	8	1	3D	InC3	301	1	1,4-H2bdc	332	2				1.2	160	72
5	[In(OH)(bdc)] 0.75H2bdc	MAYLOM		P21/c	6	5	3D	In	114	1	1,4-H2bdc	332	2				1.2	220	72
6	[In(bdc)1.5(2,20-bipy)]	NAVDAQ	InPF-2	Pbca	8	5	2D	InC3	100	0.45	1,4-H2bdc	113	0.68	2,2-bipy	48	0.34	1.1-5.0-7	170	48
7	[In(bdc)1.5(1,10-phen)]	NAVEUX	InPF-3	P21/c	6	1	2D	InC3	100	0.45	1,4-H2bdc	151	0.9	1,10-phen	179	0.9	1.2-2	170	48
8	[InPF2.2(OH)1.8(BDC)-1.6H2O]	UFIRUX		Cmcm	6	4	3D	In	114	1	1,4-H2bdc	125	1				1.1	220	72
9	[In(OH)(bdc)]	LOOLEJ	ML-88	Cmcm	6	4	3D	In(NO3)3	408.2	1.05	1,4-H2bdc	200	1.2				1.1-25	100	48
10	(choline)[InCl(bdc)3/2(H2O)2]·H2O	SUNHAL		P21/c	7	1	3D	In(NO3)3	62	0.55	1,4-H2bdc	88	0.53				1.1	120	120
11	[In3O(fra)3(bdc)1.5](NO3)	AGOWEA	ITC-1	I-43m	6	3	3D	In(NO3)3	65	0.2	1,4-H2bdc	13	0.1	Hin	22	0.2	10.5-1	120	96
12	[In3O(pba)3(bdc)1.5](NO3)	AGOWAW	ITC-2	I23	6	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2bdc	6	0.05	4-Hpb	19	0.1	10.5-1	90	96
13	In(1,4-bdc)(2,2-bipy)Cl	XUGJAM	In2	C2/c	7	1	2D	InC3	44	0.2	1,4-H2bdc	16	0.1	2,2-bipy	15	0.1	10.5-0.5	160	144
14	[In(1,4-bdc)1.5(phen)]·2H2O	XUGJEO	In1	P21/n	7	1	2D	In(NO3)3	60	0.2	1,4-H2bdc	16	0.1	1,10-phen	18	0.1	10.5-0.5	120	96
15	[In3O(pba)3(NH2-bdc)1.5](NO3)	AGOVUP		I-43m	6	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2bdc	9	0.05	4-Hpb	19	0.1	10.5-1	90	96
16	[In3O(pba)3(Br-bdc)1.5](NO3)	AGOVUP	ITC-Br	I-43m	6	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2-Br-bdc	12	0.05	4-Hpb	19	0.1	10.5-1	90	96
17	[In(OH)(H2O)(bdc)]	GOCTID	InMOF-1	Pmma	6	4	3D	InC3	50	0.17	1,4-H2bdc	30	0.18				1.1	120	96
18	[In3O(bdc)3][In2(Trz)3(H2O)2]CH4	HAASOE	CPM-430	P63/mmc	6	3	3D	In(NO3)3	168	0.5	1,4-H2bdc	52	0.3	1,2,4-triazol	20	0.3	10.6	120	48
19	[In3O(bdc)3(bz)](NO3)	QAMKIN	CPM-83	P63/mmc	6	3	3D	In(NO3)3	152	0.54	1,4-H2bdc	65	0.36				1.0-6	120	96
20	[In3O(bdc)3(bz)](NO3)	LOSXC	RSMOF-1	P6222	8	1	3D	In(NO3)3	61	0.2	1,4-H2bdc	77	0.4	tpi	60	0.27	1.2	120	72
21	(Me2NH2)[In(bdc)2]	LARLEW	SHF-61	Fdd	8	1	3D	InC3	110	0.5	1,4-H2bdc	92	0.5				1.1	130	24
22	[In(BDC-NH3)(BDC-NH2)]	KEDWIC	1In-BDC-NH2	P6222	8	1	3D	In(NO3)3	0.06	0.0002	1,4-H2bdc	40	0.22				1.1-1000	120	48
23	H[In(BDC)0.57(BDC-NH2)0.43]	KEDWOI	2 In-BDC-HNH2	I-43m	6	3	3D	In(NO3)3	0.12	0.0004	1,4-H2bdc	100	0.47				1.4	150	24
24	[In(OH)(1,2-bdc)(H2O)]	PELTOQ	Compound 1	Fdd2	6	4	2D	InC3	221	1	1,2-H2bdc	166	1				1.1	160	95
25	[InCl(H2bdc)2](H2O)n	FELBAC		P-1	6	1	1D	InC3	88	0.4	H2bdcH	82	0.4				1.1	120	24
26	[In3O(bdc)3(H2O)1.5(CN2H4)] solv	RIDCU	Compound 1	Pa-3	6	3	3D	In(NO3)3	600	2	1,3-H2bdc	166	1				10.5	220	336
27	[In2O(1,3-bdc)2]	TIRFIK		Pa2/mcm	6	2	3D	In	228	2	1,3-H2bdc	166	1				10.5	220	336
28	[(C6H4)N][In(1,3-bdc)2]	TACVED		P-6	8	1	1D	In(NO3)3	102	0.3	1,3-H2bdc	170	1				1.3	120	72
29	[In2(OH)2(1,3-bdc)2(2,2-bipy)2]	MUSVEF		P-1	6	4	2D	In(NO3)3	50	0.17	1,3-H2bdc	45	0.27	2,2-bipy	156	1	1.1-5.5	160	72
30	HIn(1,3-bdc)2·2DMF	XAXOIV	2	C2/c	6	1	2D	InC3	50	0.17	1,3-H2bdc	60	0.36				1.2	120	72
31	[In(bdc)2(C6H3)2NH2(H2O)2]	YIBZIU	In-IA-2D-1	Pa21	7	1	2D	In(NO3)3	102	0.3	1,3-H2bdc	170	1				1.3	120	96
32	[In(bdc)2(C6H3)2NH2(DMF)]	YIBZOA	In-IA-2D-2	P21/c	7	1	2D	In(NO3)3	31	0.1	1,3-H2bdc	49	0.3				1.3	90	126
33	H2In3O(OH)3(1,3-bdc)3	PHNEB		Pa-3	6	3	3D	In(NO3)3	100	0.25	1,3-H2bdc	40	0.241				1.1	120	48
34	In(OH)(1,4-ndc)·2H2O	MAZBAT		I41/a	8	1	3D	InC3	50	0.17	1,4-H2bdc	80	0.37				1.2	100	72
35	In(1,4-Hmdc)2·2H2O·1.5DMF	NAVZUK		Pa4/mcm	6	4	3D	InC3	50	0.17	1,4-H2bdc	80	0.37				1.2	100	72
36	[In(p)(OH)n·3nH2O]	QULUMU		R-3	6	4	3D	InC3	58	0.2	H2ap	36	0.2	imidazole	34	0.5	1.1-2.5	110	96
37	[In(p)2](bp)·H2O	YINTEW		I4122	8	1	2D	InPO3)3	70	0.2	H2ap	108	0.4	tpbb	88	0.2	1.2-1.5	100	72
38	[(Me2NH2)2·In(ap)2]	FURBIT		P-1	8	1	2D	In(NO3)3	38	0.1	H2ap	45	0.25				1.2-5	120	48
39	[In(OH)(NO2bdc)1(H2O)2.99]	GEESAJ		Inma	6	4	3D	In(NO3)3	150	0.5	4-H2nitrodiol	106	0.5				1.1	190	72
40	[In2(Hsp)2(OH)2(H2O)]n·2nH2O	QULUMOA		R-3m	6	4	3D	InC3	58	0.2	5-H2sp	54	0.2				1.1	90	72

**Figura 7.2.** Extracto breve de la tabla del Anejo final. Por simplificación se muestran algunas columnas significativas de los primeros 40 materiales incluidos.

### 7.3 Sobre las características estructurales globales de los materiales analizados

Los datos de los 267 materiales son analizados según las características cristalográficas, los elementos que los componen y su síntesis.

*De sus características cristalográficas, las USC y las moléculas orgánicas puente*

En cuanto a sus propiedades espaciales, de un total de 267 estructuras analizadas, la inmensa mayoría se construye formando un armazón periódico en las tres dimensiones del espacio (207 estructuras). Muy distantes en número se encuentran los materiales laminares (siendo su número 47) y, finalmente, aquellos compuestos por cadenas unidimensionales (sumando un total de 13). Un extracto de los datos se exponen en la figura 7.2.

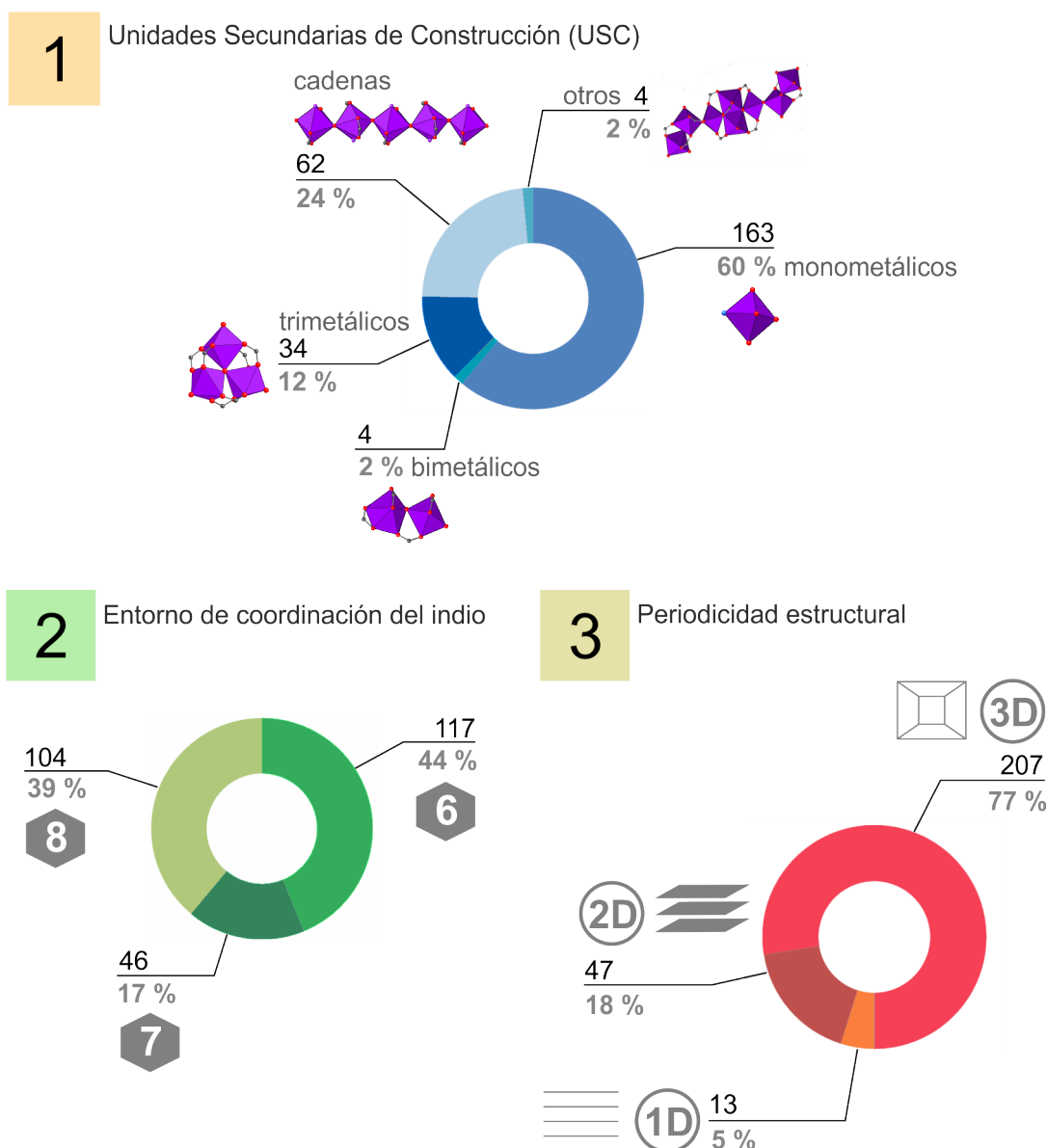
En segundo lugar, analizando las USC, se observa que el 61% de las estructuras cuentan con centros metálicos individuales. Las parejas bimetalicas, extremadamente raras, solo se dan en cuatro estructuras. Más comunes son las unidades trimetalicas (sumando un total de 34 estructuras) y las cadenas (62). USCs discretas de más de tres átomos de indio se encuentran en únicamente cuatro casos.

En tercer lugar, con respecto al entorno de coordinación, los centros hexacoordinados y octacoordinados alcanzan valores muy próximos, repartiéndose equitativamente gran parte de la tabla (117 y 104 respectivamente). La coordinación 7 es la menos común pero, al contrario de lo que es posible leer en algunos manuales de referencia,<sup>223</sup> y a tenor de los datos observados, no es extraña, y no son pocos los materiales publicados, ya que se encuentra presente en nada menos que 46 casos.

Con el fin de facilitar la comprensión de los datos, los mismos se muestran en los tres gráficos de la figura 7.3 a continuación.

---

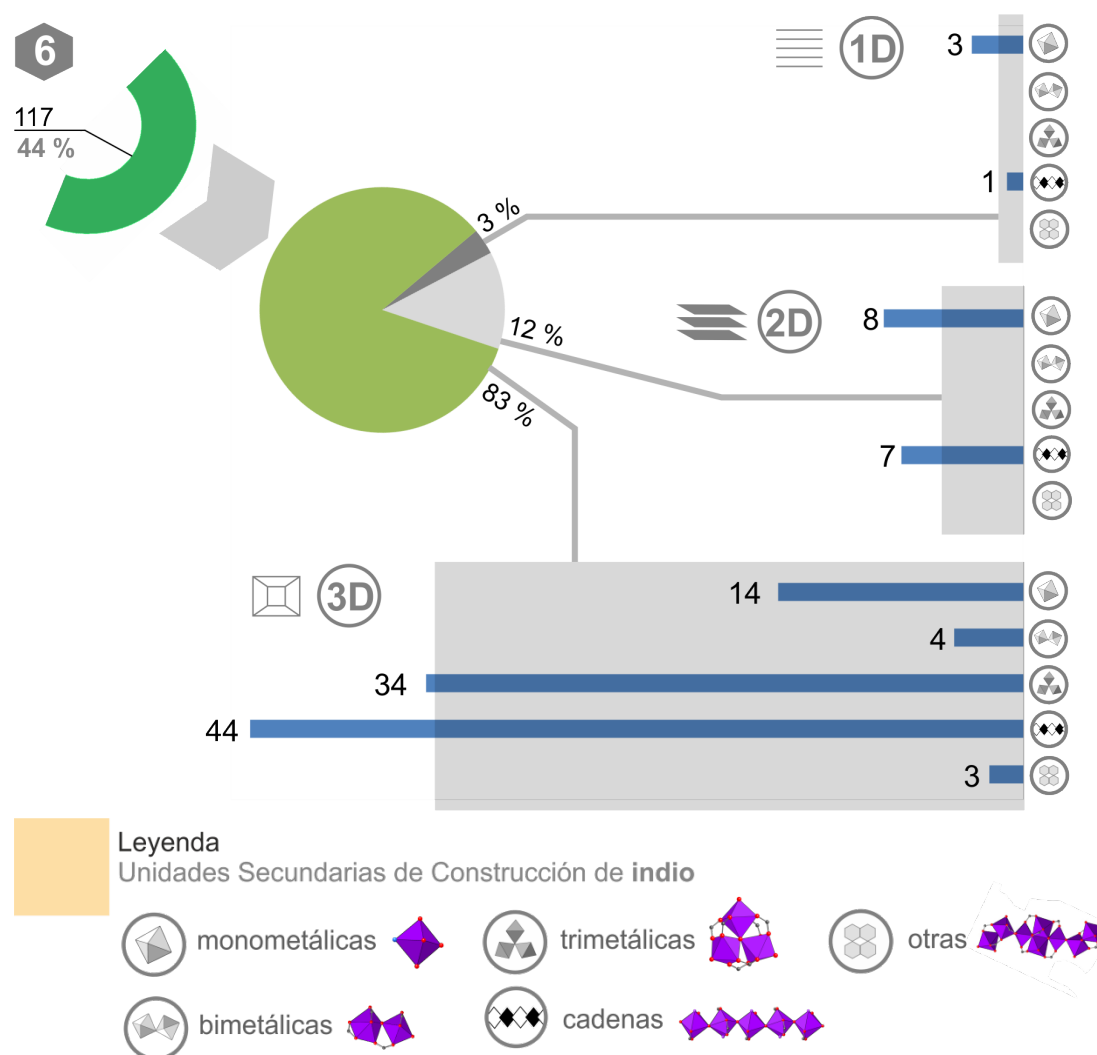
<sup>223</sup> Schilling, L. H., Reinsch, H., Stock, N. (2016). Synthesis, Structure, and Selected Properties of Aluminum-, Gallium-, and Indium-Based Metal–Organic Frameworks, en Lee, U. H., Valekar, A. H., Hwang, Y. K., Chang, J. S. (2016). *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, vol. 1, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, p. 210.



**Figura 7.3.** Diagramas de distribución de materiales tipo MOF de indio según la USC (1), el entorno de coordinación del metal (2) y la periodicidad estructural (3). Se enumeran el número de casos totales y el porcentaje correspondiente en cada sector.

¿Cuál es la relación entre estos tres parámetros? Al relacionar estas características, diversos aspectos llaman la atención. Para empezar, las estructuras laminares se reparten equilibradamente entre los tres números de coordinación. Sin embargo, la gran mayoría de las USC dimetálicas (denominadas también dímeros o USC diméricas), trimetálicas (trímeros o USC triméricas) y las cadenas cuentan con entornos octaédricos. El número más alto de índice de coordinación, 8, corresponde casi en exclusividad a unidades secundarias de construcción con un único centro de indio.

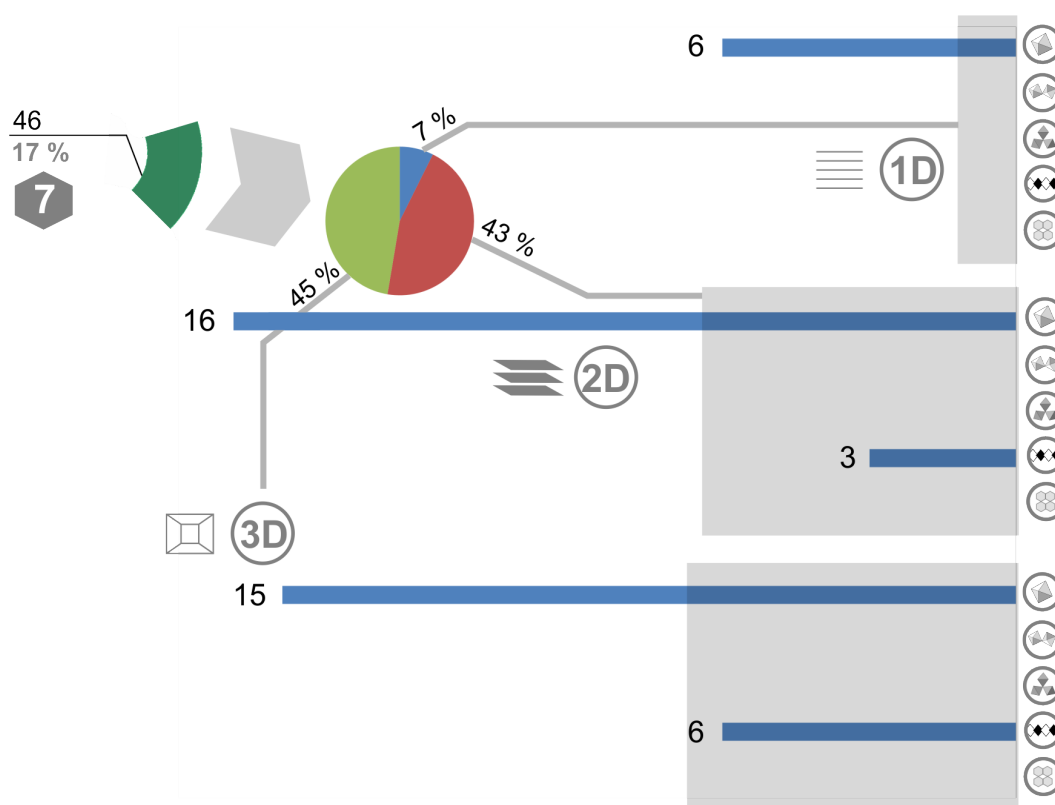
Los gráficos a continuación muestran una relación de los datos descritos, tomando como punto de partida el entorno de coordinación del metal (figuras 7.4, 7.5 y 7.6).



**Figura 7.4.** Diagramas sobre la periodicidad de los materiales tipo MOF cuyos centros metálicos son hexacoordinados. El desglose se completa según la periodicidad y la USC. Bajo dichos diagramas, la leyenda aclara la simbología empleada, idéntica para las figuras 7.5 y 7.6 a continuación.

Tal y como se puede observar en la figura 7.4, la coordinación 6 constituye una de las vertebraciones más versátiles a la hora de diseñar materiales tipo MOFs de indio. Los materiales cuyos centros metálicos forman cadenas requieren una mención especial, son la categoría más numerosa. De los 62 materiales contabilizados en total (entre todos los entornos de coordinación posibles), 52 cuentan con átomos con coordinación octaédrica. Otro aspecto, sin lugar a

dudas llamativo, es que se trata del único gráfico en el que se observan materiales con USC trimetálicas. A la coordinación octaédrica le corresponden la totalidad de los 34 casos. Estos, a su vez, están íntimamente ligados con la tridimensionalidad, pues no existen casos con periodicidad ni en una ni en dos dimensiones del espacio. Esto es de esperar, ya que en el caso de esta USC, su simplificación topológica corresponde con un prisma trigonal que, de acuerdo a sus puntos de extensión, siempre han de generar redes tridimensionales.



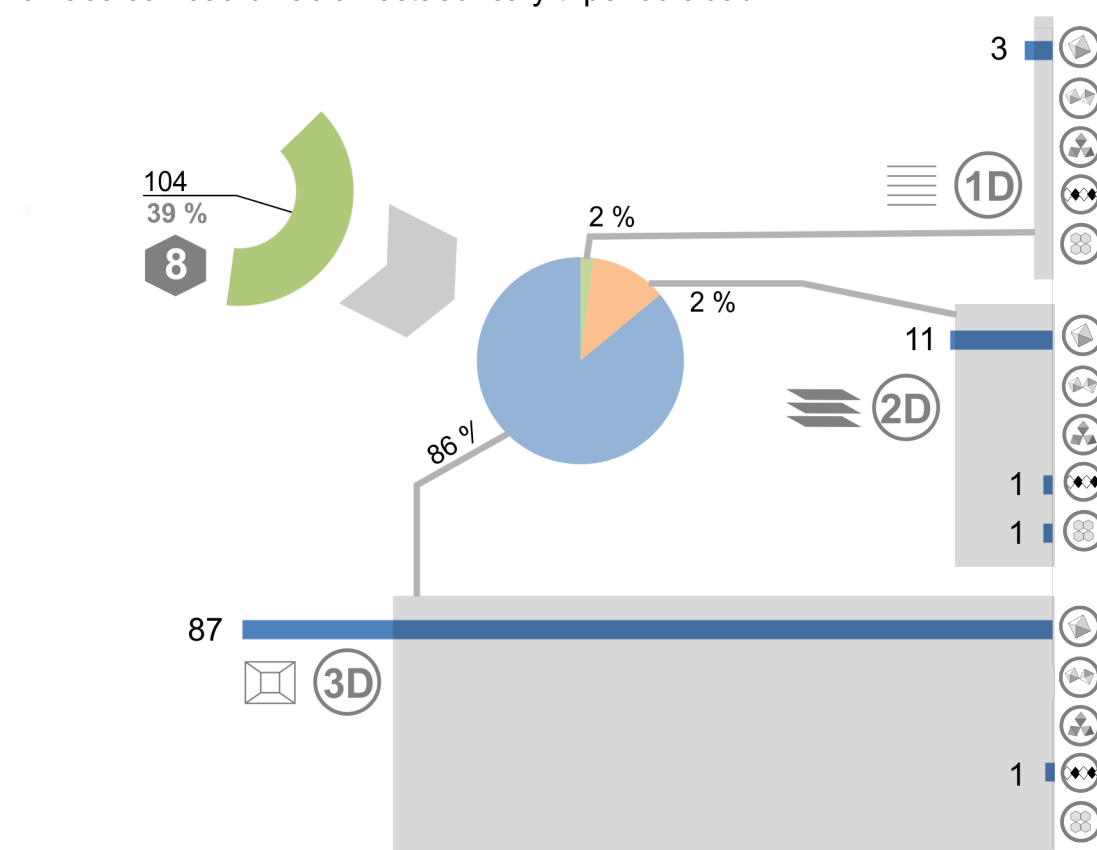
**Figura 7.5.** Diagramas sobre la periodicidad de los materiales tipo MOF cuyos centros metálicos son heptacoordinados. El desglose se completa según la periodicidad y la USC.

La figura 7.5 refleja la distribución resultante del análisis de los materiales cuya coordinación del metal alcanza un número de 7. El aspecto más destacado es una distribución con tintes simétricos entre los materiales biperiódicos y los triperiódicos. La familia de materiales con heptacoordinación no muestra las tendencias tan marcadas que sí parecen tener las dos familias restantes. En esta ocasión predominan los centros aislados monometálicos, aunque las cadenas constituyen prácticamente una quinta parte del total (19%).



En el caso de la coordinación 8 (véase la figura 7.6), los materiales, de cualquiera de las periodicidades, copan la categoría de la USC monometálica. Hasta 101 materiales (de los 163 recopilados entre todos los entornos de coordinación presentes en la tabla) se encuentran bajo esta clasificación.

Residuales, pero no por ello menos llamativos, son los escasos materiales que no se ajustan a lo mencionado. Dos están formados por cadenas de indios octacoordinados, y otro, de los pocos y extraños casos de materiales con USC diferentes, (entre ellos, el único biperiódico) puede encontrarse entre esta familia, el resto de los materiales con USC con más de tres centros metálicos lo hace con coordinación octaédrica y triperiodicidad.



**Figura 7.6.** Diagramas sobre la periodicidad de los materiales tipo MOF cuyos centros metálicos son octacoordinados. El desglose se completa según la periodicidad y la USC.

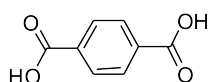
En cuanto a los parámetros cristalográficos de los materiales, lo más habitual es que cristalicen según los sistemas monoclinico y triclínico. En total, se han registrado 91 grupos espaciales, de entre los cuales, los más comunes son:  $C2/c$  (con 28 estructuras),  $P2_1/c$  (con 24),  $P-1$  (con 21) y  $P2_1/n$  (con 10). Las estructuras formadas por USC triméricas se han resuelto según grupos espaciales propios de sistemas con alta simetría (hexagonal, trigonal y romboédrico). Una excepción a esto es un único material que cristaliza según

C2/c.<sup>224</sup> En cualquier caso, estas cuestiones dependen de multitud de factores relacionados con la Química Reticular: disposición de los átomos, las moléculas orgánicas puente, las USC y la composición. El análisis de los grupos espaciales no siempre aporta una información concluyente.

En lo relativo a las moléculas orgánicas puente empleadas, el podio lo conforma la figura 7.7. En ella se observa que un total de 37 estructuras se han sintetizado con 6 de estos compuestos, que son comúnmente utilizados en química reticular. En total, la tabla recoge 134 moléculas diferentes.

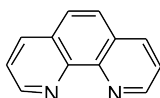
### 15 estructuras

1,4-H<sub>2</sub>bdc

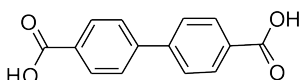


### 13 estructuras

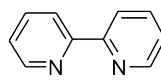
1,10-phen



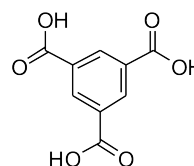
4,4'-H<sub>2</sub>bpdcc



2,2'-bipy

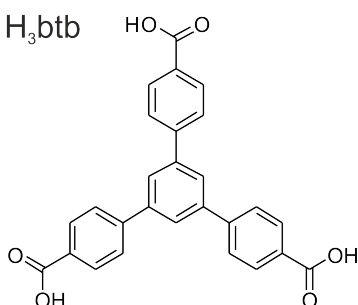


1,3,5-H<sub>3</sub>btc



### 9 estructuras

H<sub>3</sub>btb



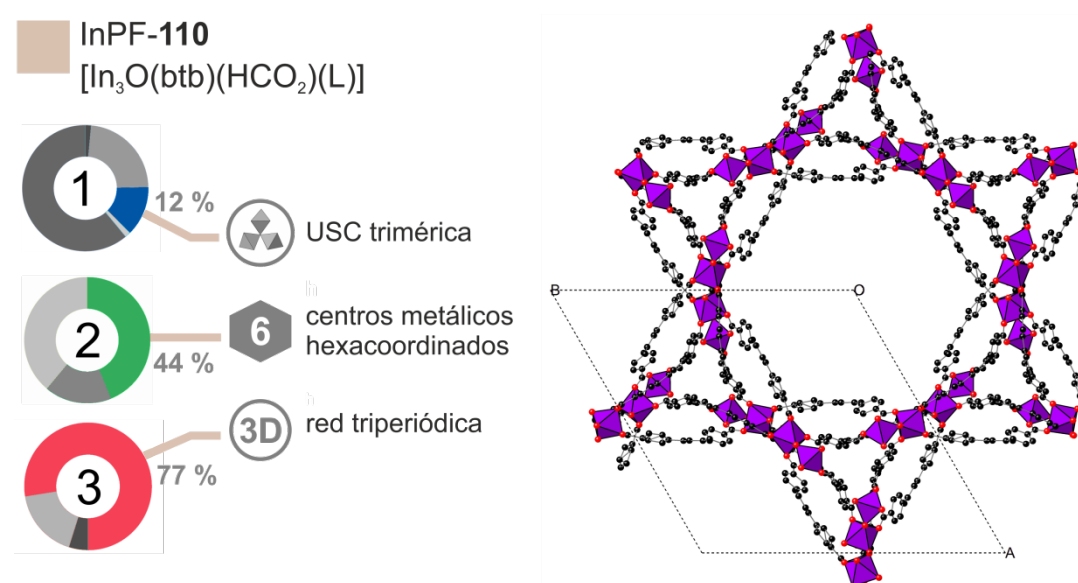
**Figura 7.7.** Principales moléculas empleadas en la síntesis de materiales tipo MOF de indio.

Además de los expuestos en la figura, cabe destacar también algunos mencionados en la parte segunda de esta memoria. Una cantidad importante

<sup>224</sup> Se refiere al material 2, número 130 de la tabla. Publicado en: Li, J., Fan, Y., Ren, Y. (2017). Syntheses, Structures and Characterization of Four Metal -Organic Frameworks constructed by 2, 2', 6, 6' - Tetramethoxy - 4, 4' - biphenyldicarboxylic Acid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(9), 612-618.

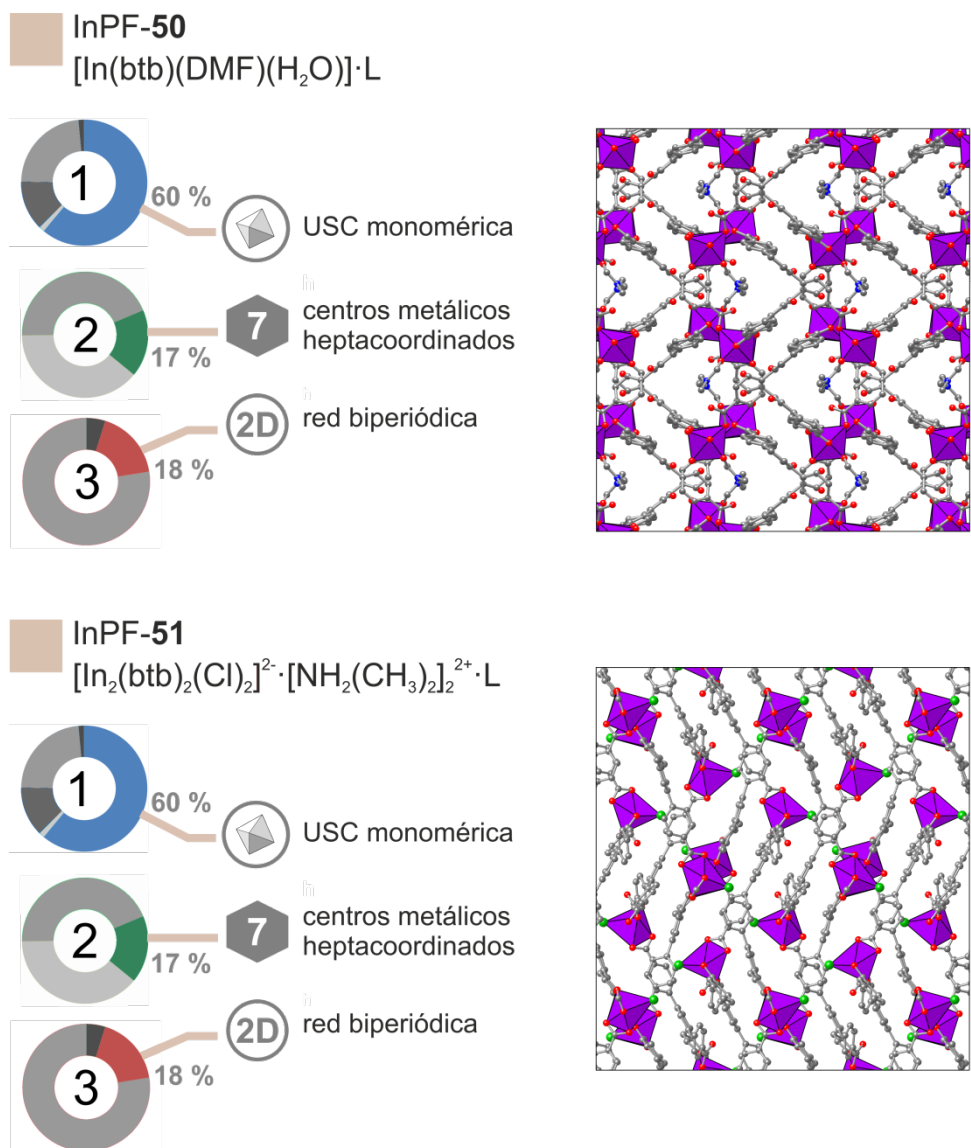
de materiales de la familia **InPF** se han realizado con H<sub>3</sub>popha (hasta 7 estructuras) o H<sub>2</sub>hfipbb (un total de 6 compuestos diferentes).

¿Dónde se encuentran los materiales de esta memoria entre los datos analizados? Todos ellos se ajustan a las tendencias y a la relación de datos descritos. El material **InPF-110**, cuyas USC triméricas se componen de centros metálicos de coordinación seis, tiene una estructura tridimensional y un grupo espacial perteneciente al sistema hexagonal. Ello es coherente con las tendencias de los datos mostrados (figura 7.8). Los materiales recopilados en cuya estructura se encuentran estas USC cuentan con estas mismas características, red triperiódica y grupo espacial de alta simetría.



**Figura 7.8.** Encaje del material **InPF-110**, a partir de los diagramas y el código de colores de la figura 7.3, según tipo de USC (diagrama 1), entorno de coordinación del centro metálico (diagrama 2), y periodicidad de la red (diagrama 3). Se incluyen los porcentajes sobre el total relativos a la categoría donde el material queda clasificado para cada uno de uno de los criterios.

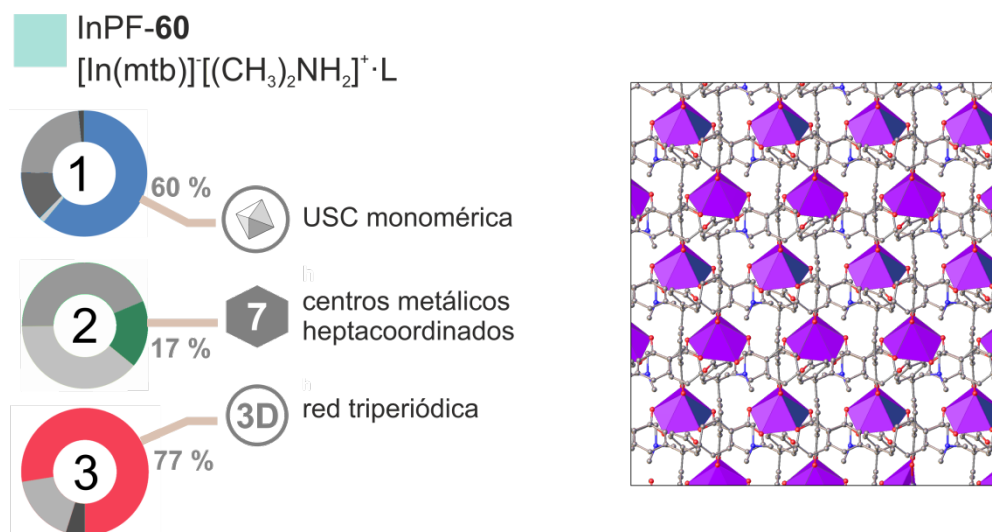
Con respecto a los materiales laminares, aunque se reparten homogéneamente entre los tres entornos de coordinación, constituyen mayoritariamente estructuras de un solo centro metálico (35 de 47 materiales tipo MOF de indio laminares). Este aspecto es común también a los materiales InPF-50 e InPF-51 (figura 7.9). La originalidad de este último material radica en los diferentes entornos de coordinación de cada uno de los centros metálicos en cada lámina, siendo 6 para uno y 7 para el segundo. Este aspecto es poco habitual y sólo se da en un total de siete estructuras.



**Figura 7.9.** Encaje de los materiales **InPF-50** e **InPF-51**, a partir de los diagramas y el código de colores de la figura 7.3, según tipo de USC (diagrama 1), entorno de coordinación del centro metálico (diagrama 2), y periodicidad de la red (diagrama 3). Se incluyen los porcentajes sobre el total relativos a la categoría donde el material queda clasificado para cada uno de uno de los criterios.

El caso de **InPF-60** es algo diferente. Constituye un material menos común, al contar con un armazón tridimensional pero formado a partir de unidades monometálicas con un centro heptacoordinado (figura 7.10). Sin embargo, mediante el análisis topológico se observa que la disposición de los puntos de extensión a través de los cuatro grupos carboxílicos se mantiene como la de un tetraedro, lo que junto a la geometría del anión orgánico puente ( $\text{H}_4\text{mtb}$ ) se traduce en una topología tipo **dia**. Una posible explicación al número de coordinación 7 podría encontrarse en la formación de los enlaces de hidrógeno

del oxígeno no coordinado con cationes de dimetilamonio, impidiendo que este complete el índice de coordinación 8 sobre el átomo de indio.



**Figura 7.10.** Encaje del material **InPF-60**, a partir de los diagramas y el código de colores de la figura 7.3, según tipo de USC (diagrama 1), entorno de coordinación del centro metálico (diagrama 2), y periodicidad de la red (diagrama 3). Se incluyen los porcentajes sobre el total relativos a la categoría donde el material queda clasificado para cada uno de uno de los criterios.

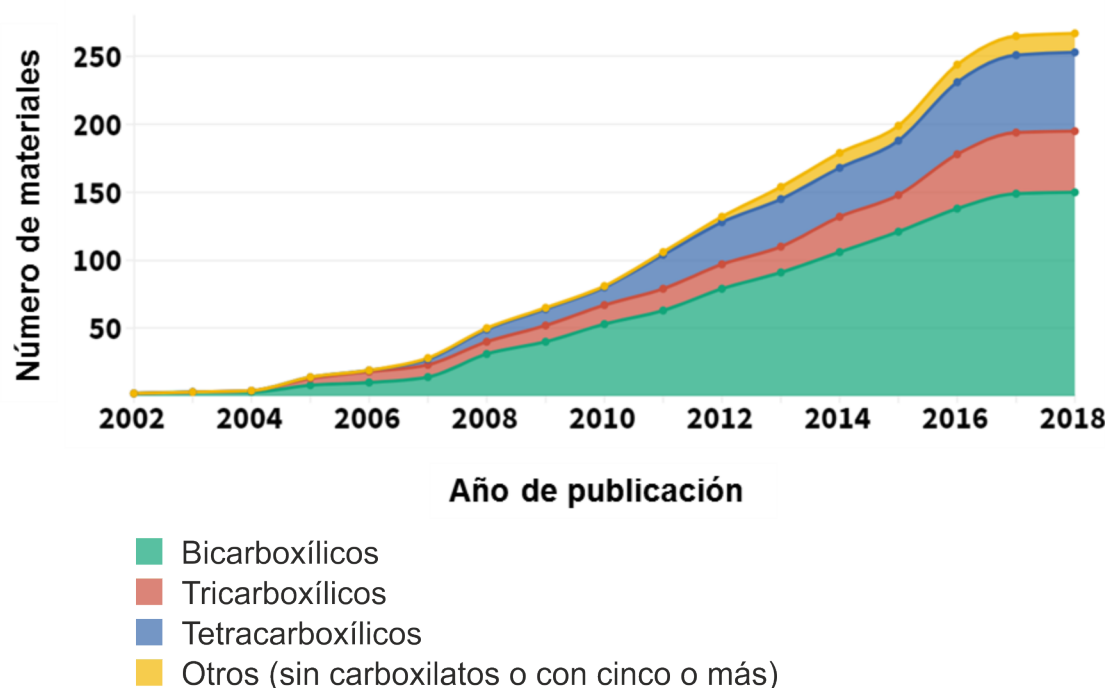
#### 7.4 Sobre la síntesis de los materiales tipo MOF de indio

En este apartado se abordará, en primer lugar, el diseño de los materiales según la fecha de publicación, y después las características de su síntesis (sales empleadas, temperatura, o disolventes).

##### *De su diseño, y de la publicación de las estructuras*

La cantidad de materiales tipo MOFs de indio diseñados y obtenidos se ha incrementado paulatinamente desde la aparición del primero en 2002, presentado en su momento en los antecedentes de la segunda parte de esta memoria. Es de interés resaltar el empleo de cloruro de indio como aspecto común en las recetas sintéticas de los autores desde el principio, y a lo largo de los tres primeros años. No fue hasta 2005 cuando se publicó el primer

material sintetizado con nitrato.<sup>225</sup> El uso del acetato, exclusivo de algunos materiales de la familia **InPF**, fue anunciado por primera vez en una publicación del año 2008.<sup>226</sup> La figura 7.11 ilustra la evolución del número de estructuras publicadas a lo largo de los años según el número de carboxilatos presentes en las moléculas orgánicas puente de cada MOF.



**Figura 7.11.** La figura muestra la evolución en el número de estructuras publicadas atendiendo al número de carboxilatos de la molécula orgánica puente principal de la estructura, debido a que la mayoría corresponden a ácidos carboxílicos. Cuando no lo son, se incluyen en la categoría “Otros”.

Tras los materiales de la familia **InPF**, con un total de 28 estructuras, en 2006 apareció el primer MOF de indio perteneciente a la familia francesa de los **MIL**.<sup>227</sup> Sus siete MOFs publicados con indio corresponden, en su mayoría, a diseños previos con metales diferentes en los que el cambio de la sal de partida

<sup>225</sup> Liu, Y., Kravtsov, V., Walsh, R. D., Poddar, P., Srikanth, H., Eddaoudi, M. (2004). Directed assembly of metal-organic cubes from deliberately predesigned molecular building blocks. *Chemical communications*, (24), 2806-2807.

<sup>226</sup> Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2008). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76.

<sup>227</sup> Volkringer, C., Loiseau, T. (2006). A new indium metal-organic 3D framework with 1, 3, 5-benzenetricarboxylate, MIL-96 (In), containing  $\mu_3$ -oxo-centered trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. *Materials research bulletin*, 41(5), 948-954.

ha dado resultados satisfactorios sin modificar los procedimientos para su cristalización, como se analizará unas páginas después.

La tercera familia a destacar, con 11 miembros en la actualidad, la protagonizan los británicos **NOTT**.<sup>228</sup> Tras ellos, en 2009 se publicarán los primeros californianos **CPM**<sup>229</sup> (amplio grupo de 22 materiales diferentes) y, finalmente, en 2010 llegaron los chinos **InOF**<sup>230</sup> (con 8 en total).

A la hora de referirse a todo este conjunto mencionado, el término familia resulta adecuado cuando su origen se encuentra en un mismo grupo de una misma institución científica, ya que ello tiene connotaciones más allá del nombre. Las recetas de síntesis y los procedimientos, descritos y analizados en las páginas sucesivas, resultan reconocibles y fácilmente identificables, por frecuentes y característicos, como lo pudiera ser la música de un cantante o el edificio de un arquitecto. Sin duda, cada laboratorio ha explorado, y se ha especializado, en una receta de síntesis propia.

#### *De los reactivos empleados y las condiciones de la síntesis*

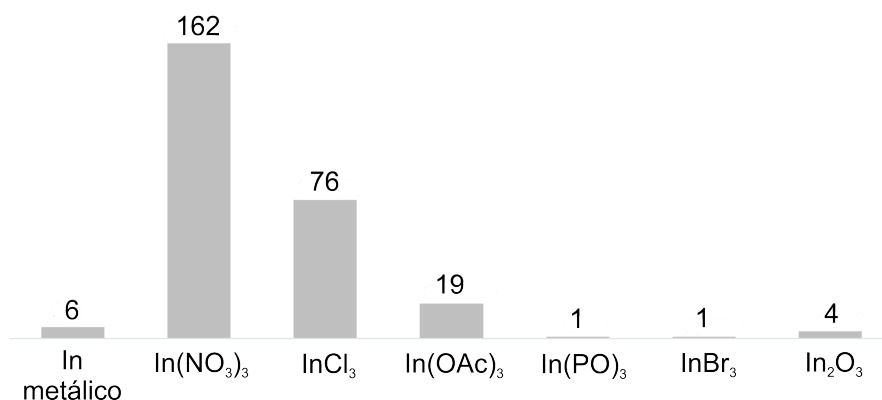
¿Qué reactivos se han empleado para sintetizar los materiales? ¿Cómo se ha introducido el indio en la síntesis? El análisis de la tabla permite comprobar que la inmensa mayoría de los autores se han decantado por el empleo de nitrato de indio (hasta en 162 casos). La figura 7.12 refleja el número de síntesis total según los reactivos de partida empleados para la adición del metal.

---

<sup>228</sup> Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Walker, G. S., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. (2009). Cation-induced kinetic trapping and enhanced hydrogen adsorption in a modulated anionic metal-organic framework. *Nature chemistry*, 1(6), 487.

<sup>229</sup> Zheng, S. T., Zuo, F., Wu, T., Irfanoglu, B., Chou, C., Nieto, R. A., Feng, P., Bu, X. (2011). Cooperative Assembly of Three - Ring - Based Zeolite - Type Metal-Organic Frameworks and Johnson - Type Dodecahedra. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(8), 1849-1852.

<sup>230</sup> Qian, J., Jiang, F., Yuan, D., Wu, M., Zhang, S., Zhang, L., Hong, M. (2012). Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium-organic framework material. *Chemical Communications*, 48(78), 9696-9698.

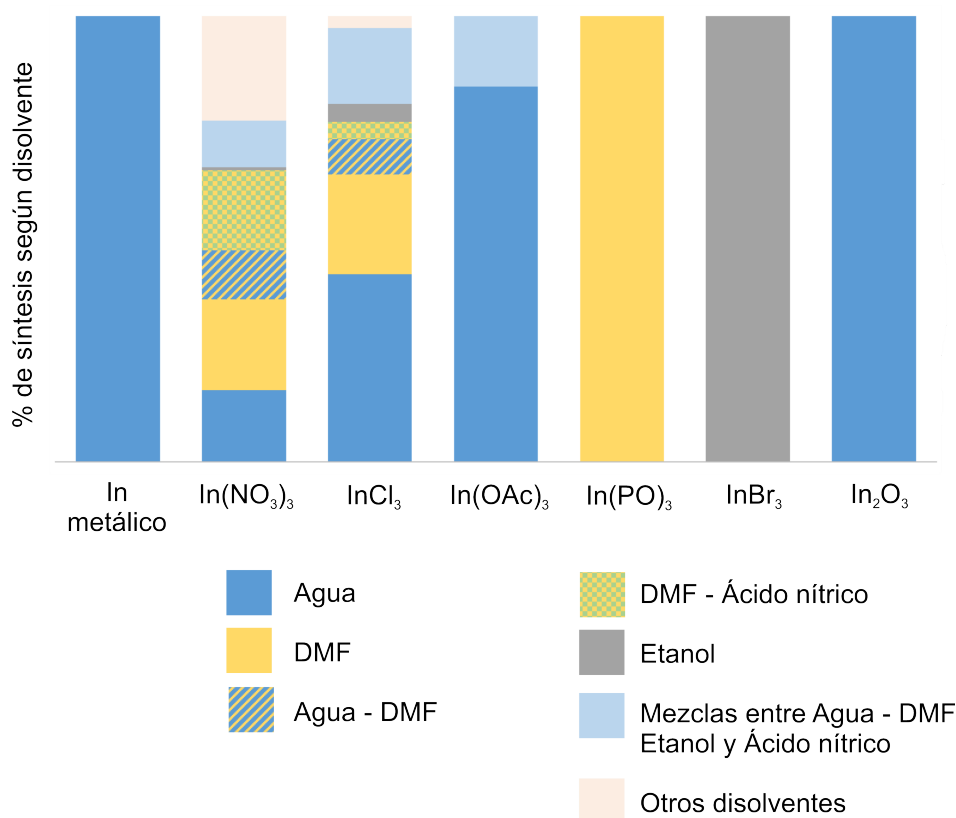


**Figura 7.12.** Síntesis de materiales tipo MOF de indio según los reactivos empleados para la adición del metal..

Tal y como se puede observar, el segundo puesto lo ocupa el cloruro de indio (76 síntesis), mientras que, la tercera posición, con escasamente 19 estructuras, corresponde al acetato.

Asociado a cada una de estas sales, las publicaciones proponen prescripciones de síntesis en las que se recurre al empleo de disolventes. En la tabla elaborada, se recopilan aquellos materiales sintetizados mediante las técnicas solvo- e hidrotermal. En ese sentido, se observan tendencias según los reactivos de partida. La figura 7.13 reúne esta información.





**Figura 7.13.** Disolventes empleados en la síntesis de los materiales tipo MOF de indio según la sal de partida empleado. Nótese, que para una mejor comprensión, se ha representado según una escala totalizada para el 100% en cada uno de los casos.

De las opciones mostradas en la figura, cuatro reactivos han sido empleados únicamente con un solo disolvente. Se trata del indio metálico, el óxido de indio, el bromuro de indio y el fosfato de indio. Con la finalidad de no malinterpretar estos datos es necesario tener presente la figura precedente sobre el número total de materiales sintetizados de esta forma. En algunos de los casos solo se ha dado noticia de una síntesis, por lo que se trata de iniciativas minoritarias, y seguramente poco exploradas y estudiadas.

Por lo que respecta a las tres categorías restantes, el número de disolventes y combinaciones es superior. Destaca el nitrato de indio, cuyos datos sí resultan significativos por el número total que representan. El agua es protagonista en 26 síntesis, mientras que la DMF lo es en 33. Cuando este último disolvente se combina con el primero, 18 son los materiales obtenidos, mientras que si la mezcla se realiza con ácido nítrico, la receta permite la cristalización de hasta 29 estructuras.

Para el nitrato de indio, la categoría más numerosa la conforman la denominada como “Otros disolventes”, con 38 materiales. En la síntesis se recurre al acetonitrilo, dietilformamida (DEF), metanol o dimetilacetamida (DMA). Es llamativo e interesante señalar que entre los materiales que emplean nitrato de indio, y además como único ejemplar en toda la tabla, se encuentra solamente una receta en la que se añade ácido fórmico.<sup>231</sup> Este hecho es llamativo, pues al contrario que en el campo del indio, su uso sí es muy común en la experimentación con otros metales, tales como el circonio. Cabe pensar, por lo tanto, que su empleo en futuras investigaciones puede abrir un nuevo campo hacia el diseño de originales USC.

Al fijarse en el cloruro de indio, aumenta proporcionalmente la cantidad de reacciones en las que el agua constituye el medio de síntesis. Un total de 32 materiales tipo MOF lo hacen de esta forma, frente a los 17 que emplean DMF o los 3 que mezclan este último con ácido nítrico. En lo relativo al acetato, 16 estructuras se han sintetizado en agua, mientras que 3 lo han hecho en mezclas de agua y etanol.

En total, los tipos de síntesis según los disolventes, sin considerar el reactivo o sal de indio de partida, podría presentarse de la siguiente forma, según la cantidad de materiales obtenidos satisfactoriamente:

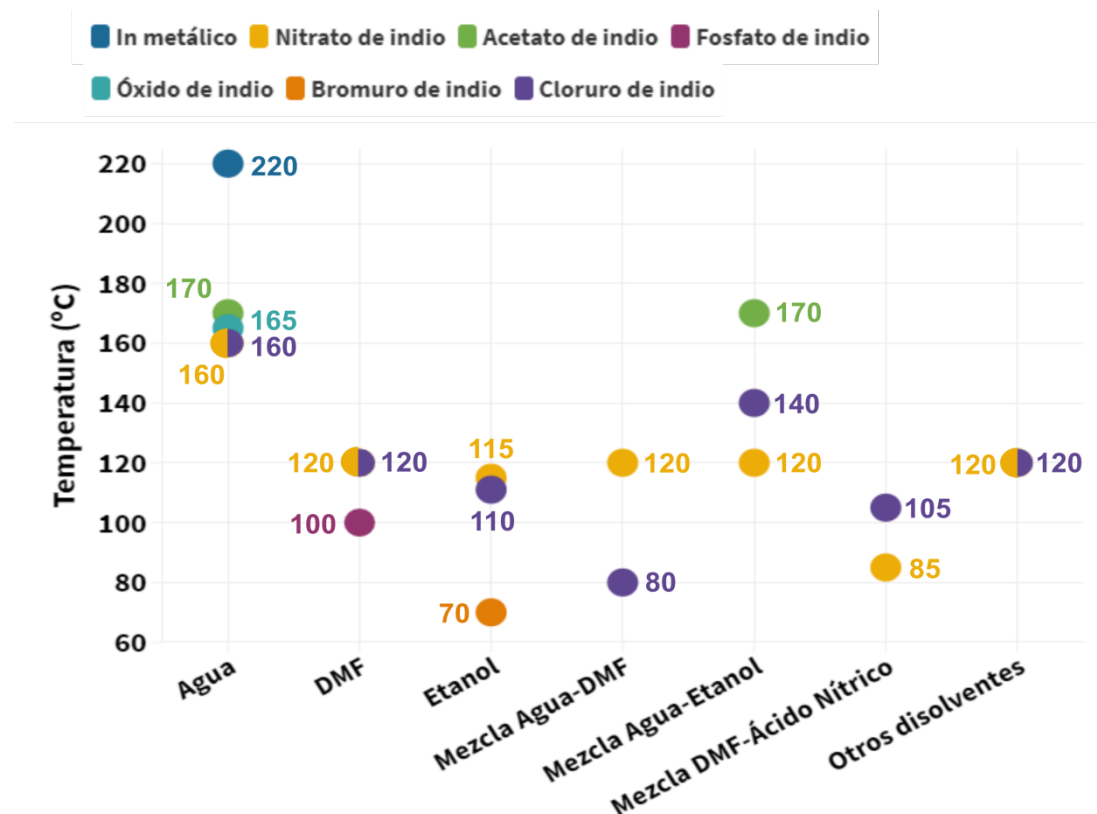
- Agua: 83.
- DMF: 51.
- DMF y ácido nítrico: 32.
- DMF y agua: 22.
- Agua y etanol: 9.
- Etanol: 6.
- Mezclas de DMF, agua, etanol y ácido nítrico en diversas proporciones: 23.
- Otras mezclas: 41.

El número de reacciones en donde el agua es protagonista representa un tercio del total de todos los métodos publicados.

---

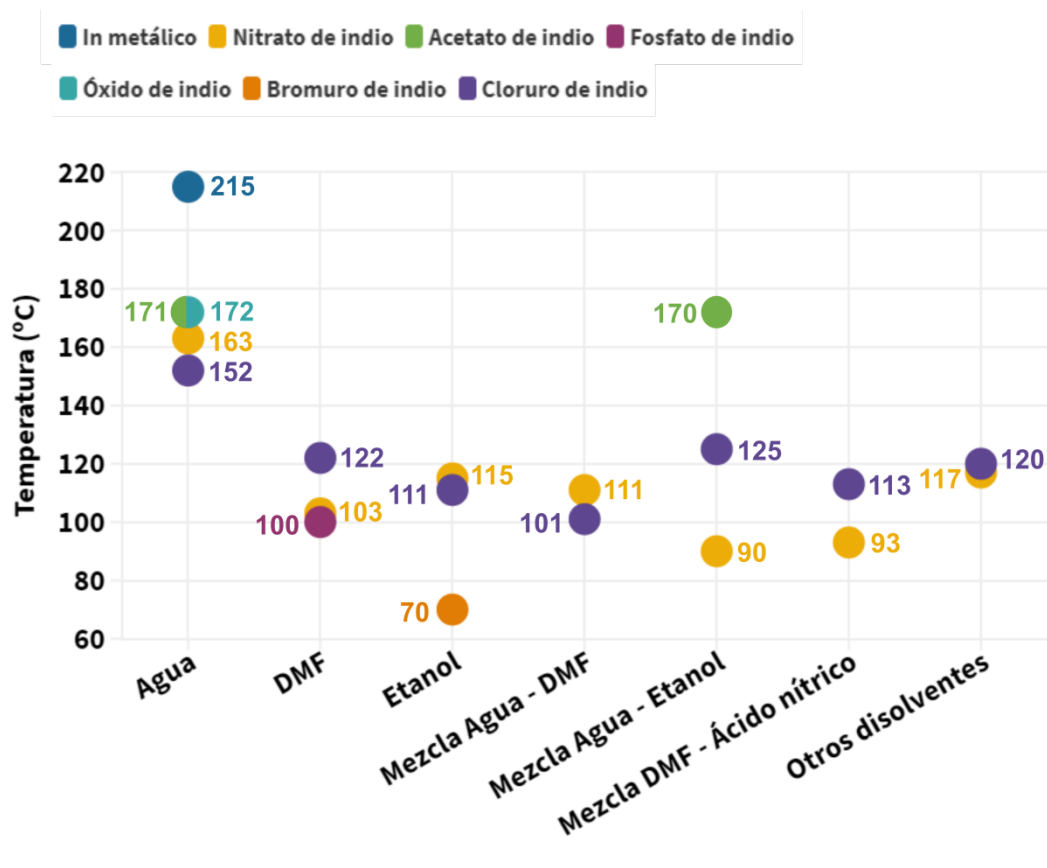
<sup>231</sup> Xu, L., Zhai, M. K., Lu, X. C., Du, H. B. (2016). A robust indium–porphyrin framework for CO<sub>2</sub> capture and chemical transformation. *Dalton Transactions*, 45(46), 18730-18736.

Llegado este punto, la temperatura entra en juego. La figura 7.14 muestra los valores moda, es decir, aquellas temperaturas cuyo valor se repite en más ocasiones para cada uno de los reactivos o sales de partida, y disolventes o combinación de los mismos.



**Figura 7.14.** Valores de temperatura más habituales (moda) de la síntesis de los materiales tipo MOF de indio según el reactivo de partida y los disolventes empleados, para las combinaciones más significativas según lo descrito en los apartados anteriores.

Como se podrá leer unas páginas más adelante, estos valores moda se correlacionan en muchas ocasiones con grandes familias de materiales sintetizados según recetas muy similares. Permiten conocer valores representativos sobre a qué temperaturas se han obtenido los diversos MOF recopilados. Esta variable está relacionada con reacciones y procesos de interacción químicos a lo largo de la síntesis cuyo estudio en un futuro puede arrojar luz a la hora de diseñar nuevos materiales. Aparte de la moda, la figura 7.15 representa también la temperatura media a la que se sintetizan los materiales según los reactivos de partida en relación al indio, y los disolventes de la síntesis.



**Figura 7.15.** Temperatura media de la síntesis de los materiales tipo MOF de indio según la sal de partida y los disolventes empleados, para las combinaciones más significativas según lo descrito en los apartados anteriores.

Como análisis general de los dos gráficos previos, es posible afirmar que, independientemente de cómo se añada el indio, la temperatura de la síntesis en agua es superior a la realizada en DMF o etanol. Sus valores rondan los 152 °C de media cuando se emplea nitrato, hasta los 215 °C para el indio metálico. Diversos factores pueden explicar el éxito de cada disolvente en un rango de temperaturas. En efecto, la temperatura de ebullición de la DMF es 153 °C. A partir de esos valores, y especialmente cuando se encuentra mezclada con ácidos, su descomposición puede favorecer reacciones de desprotonación de las moléculas orgánicas puente, tomando la reacción un camino diferente al que tendría a otras temperaturas inferiores (tal y como se ha visto con los materiales **InPF-110** e **InPF-50** en las partes cuarta y quinta de esta memoria).

## Los ocho tipos de síntesis

A partir de los datos descritos, se evidencia la existencia de una serie de grupos o tipos asociados a familias de MOFs o a centros de investigación. En estos tipos confluyen una parte muy destacada de todos los materiales, al contar con unas condiciones de síntesis comunes. El disolvente, la adición del indio o la temperatura presentan valores transversales a todos los miembros. De esta forma, se ha podido conocer costumbres de algunos autores y tendencias a la hora de sintetizar MOFs de indio. A cada grupo se le ha asignado un nombre representativo. Sin lugar a dudas, estos métodos resultan eficaces en la obtención de numerosas estructuras, mediante el uso de muy variados conectores orgánicos.

- 1) *Síntesis tipo NOTT*:

- Temperatura: 90 °C.
- Disolvente principal: DMF, ácido nítrico y acetonitrilo.
- Adición de indio en forma de: Nitrato.
- Molécula orgánica puente predominante: Ácido tetracarboxílico.
- Número de estructuras según este tipo de síntesis: 23.
- Ejemplos destacados: **NOTT-200**,<sup>232</sup> **NOTT-208** y **NOTT-209**,<sup>233</sup> materiales **NOTT-210 a 213**,<sup>234</sup> **rho-ZMOF**,<sup>235</sup> **MMPF-7**,<sup>236</sup> **InOF-1**,<sup>237</sup> y otros.<sup>238</sup>

---

<sup>232</sup> Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Walker, G. S., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. (2009). Cation-induced kinetic trapping and enhanced hydrogen adsorption in a modulated anionic metal-organic framework. *Nature Chemistry*, 1(6), 487.

<sup>233</sup> Yang, S., Martin, G. S., Titman, J. J., Blake, A. J., Allan, D. R., Champness, N. R., Schröder, M. (2011). Pore with Gate: Enhancement of the Isosteric Heat of Adsorption of Dihydrogen via Postsynthetic Cation Exchange in Metal-Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 50(19), 9374-9384.

<sup>234</sup> Yang, S., Callear, S. K., Ramirez-Cuesta, A. J., David, W. I., Sun, J., Blake, A. J., Champness, N. R., Schröder, M. (2011). Pore with gate: modulating hydrogen storage in metal-organic framework materials via cation exchange. *Faraday discussions*, 151, 19-36.

<sup>235</sup> Liu, Y., Kravtsov, V. C., Larsen, R., Eddaoudi, M. (2006). Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. *Chemical Communications*, (14), 1488-1490.

<sup>236</sup> Gao, W. Y., Zhang, Z., Cash, L., Wojtas, L., Chen, Y. S., Ma, S. (2013). Two rare indium-based porous metal-metalloporphyrin frameworks exhibiting interesting CO<sub>2</sub> uptake. *CrystEngComm*, 15(45), 9320-9323.

<sup>237</sup> Qian, J., Jiang, F., Yuan, D., Wu, M., Zhang, S., Zhang, L., Hong, M. (2012). Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium-organic framework material. *Chemical Communications*, 48(78), 9696-9698.

<sup>238</sup> (a) Liu, Y., Eubank, J. F., Cairns, A. J., Eckert, J., Kravtsov, V. C., Luebke, R., Eddaoudi, M. (2007). Assembly of metal-organic frameworks (MOFs) based on indium-trimer building blocks: a porous MOF with soc topology and high hydrogen storage. *Angewandte Chemie*, 119(18), 3342-3347. (b) Zheng, B., Sun, X., Li, G., Cairns, A. J., Kravtsov, V. C., Huo, Q., Liu, Y., Eddaoudi, M. (2016). Solvent-controlled assembly of ionic metal-organic frameworks based on indium and tetracarboxylate ligand: topology variety and gas sorption properties. *Crystal Growth & Design*, 16(9), 5554-5562. (c) Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Thomas, K. M., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. (2008). Enhancement of H<sub>2</sub>

- 2) *Síntesis tipo CPM*:
  - Temperatura: 120 °C
  - Disolvente principal: DMF
  - Adición de indio en forma de: (a) Nitrato (b) Cloruro (c) Fosfato
  - Molécula orgánica puente predominante: Varios. Ninguno predominante. Número de estructuras según este tipo de síntesis: 49
  - Ejemplos destacados: Gran parte de la familia de los materiales **CPM**,<sup>239</sup> **MROF-1**,<sup>240</sup> **InOF-9**,<sup>241</sup> **JUC-138**,<sup>242</sup> y otros.<sup>243</sup>
- 3) *Síntesis tipo MIL*:
  - Temperatura: 200-220 °C
  - Disolvente principal: Agua
  - Adición de indio en forma de: (a) Nitrato (b) In metálico (c) Óxido de indio
  - Molécula orgánica puente predominante: Ácidos bi- y tetracarboxílicos.
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 14.

---

adsorption in Li<sup>+</sup>-exchanged co-ordination framework materials. *Chemical Communications*, (46), 6108-6110.

<sup>239</sup> (a) Zhao, X., Bu, X., Nguyen, E. T., Zhai, Q. G., Mao, C., Feng, P. (2016). Multivariable modular design of pore space partition. *Journal of the American Chemical Society*, 138(46), 15102-15105. (b) Zhai, Q. G., Bu, X., Zhao, X., Li, D. S., & Feng, P. (2017). Pore space partition in metal-organic frameworks. *Accounts of chemical research*, 50(2), 407-417. (c) Zheng, S. T., Zuo, F., Wu, T., Irfanoglu, B., Chou, C., Nieto, R. A., Feng, P., Bu, X. (2011). Cooperative Assembly of Three - Ring - Based Zeolite - Type Metal-Organic Frameworks and Johnson - Type Dodecahedra. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(8), 1849-1852.

<sup>240</sup> Han, Y. H., Ye, Y., Tian, C., Zhang, Z., Du, S. W., Xiang, S. (2016). High proton conductivity in an unprecedented anionic metalloring organic framework (MROF) containing novel metalloring clusters with the largest diameter. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(48), 18742-18746.

<sup>241</sup> Yu, P., Li, Q., Hu, Y., Liu, N., Zhang, L., Su, K., Qian, J., Huang, S., Hong, M. (2016). Cuboctahedron-based indium-organic frameworks for gas sorption and selective cation exchange. *Chemical Communications*, 52(51), 7978-7981.

<sup>242</sup> Zhao, N., Sun, F., Zhang, N., Zhu, G. (2017). Novel pyrene-based anionic metal-organic framework for efficient organic dye elimination. *Crystal Growth & Design*, 17(5), 2453-2457.

<sup>243</sup> (a) Xiong, S., Li, S., Wang, S., Wang, Z. (2011). Multi-functional metal-organic frameworks based on H<sub>4</sub> mdip: Crystal structure, photoluminescence, selective ion-exchange and catalysis. *CrystEngComm*, 13(24), 7236-7245. (b) Zhang, J., Chen, S., Zingiryan, A., Bu, X. (2008). Integrated molecular chirality, absolute helicity, and intrinsic chiral topology in three-dimensional open-framework materials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(51), 17246-17247. (c) Chen, S., Zhang, J., Wu, T., Feng, P., Bu, X. (2009). Multiroute synthesis of porous anionic frameworks and size-tunable extraframework organic cation-controlled gas sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(44), 16027-16029. (d) Tan, Y. X., Wang, F., Kang, Y., Zhang, J. (2011). Dynamic Microporous indium (III)-4, 4'-oxybis (benzoate) Framework with High Selectivity for the Adsorption of CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, 47(2), 770-772.

- Ejemplos destacados: **MIL-60**,<sup>244</sup> **MIL-96**,<sup>245</sup> **MIL-116**,<sup>246</sup> **MIL-119**,<sup>247</sup> **MIL-122**<sup>248</sup> y otros.<sup>249</sup>
- 4) *Síntesis tipo InPF*:
  - Temperatura: 170 °C
  - Disolvente principal: Agua
  - Adición de indio en forma de: (a) Acetato, (b) Cloruro
  - Molécula orgánica puente predominante: Ácido bi- y tricarboxílico.
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 41.
  - Ejemplos destacados: Materiales de la familia **InPF**.<sup>250</sup>
- 5) *Síntesis tipo InMOF*:
  - Temperatura: 120 °C
  - Disolvente principal: Agua, DMF, ácido nítrico
  - Adición de indio en forma de: Nitrato

<sup>244</sup> Volkringer, C., Loiseau, T., Férey, G. (2009). Two metal-organic frameworks with infinite indium hydroxide chains connected through tetradentate carboxylate linkers. *Solid State Sciences*, 11(1), 29-35.

<sup>245</sup> Volkringer, C., Loiseau, T. (2006). A new indium metal-organic 3D framework with 1,3,5-benzenetricarboxylate, MIL-96 (In), containing  $\mu_3$ -oxo-centered trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. *Materials Research Bulletin*, 41(5), 948-954.

<sup>246</sup> Volkringer, C., Loiseau, T., Guillou, N., Férey, G., Popov, D., Burghammer, M., Riekel, C. (2013). Synthesis and structural characterization of metal-organic frameworks with the mellitate linker  $M_2(OH)_2[C_{12}O_{12}H_2] \cdot 2H_2O$  (M= Al, Ga, In) MIL-116. *Solid State Sciences*, 26, 38-44.

<sup>247</sup> Volkringer, C., Loiseau, T., Férey, G. (2009). Two metal-organic frameworks with infinite indium hydroxide chains connected through tetradentate carboxylate linkers. *Solid State Sciences*, 11(1), 29-35.

<sup>248</sup> Volkringer, C., Loiseau, T., Guillou, N., Férey, G., Elkaïm, E. (2009). Syntheses and structures of the MOF-type series of metal 1, 4, 5, 8,-naphthalenetetracarboxylates  $M_2(OH)_2[C_{14}O_8H_4]$  (M = Al, Ga, In) with infinite trans-connected M-OH-M chains (MIL-122). *Solid State Sciences*, 11(8), 1507-1512.

<sup>249</sup> Vougo-Zanda, M., Wang, X., Jacobson, A. J. (2007). Influence of Ligand Geometry on the Formation of In-O Chains in Metal-Oxide Organic Frameworks (MOOFs). *Inorganic Chemistry*, 46(21), 8819-8824.

<sup>250</sup> (a) Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2002).  $In_2(OH)_3(bdc)_{1.5}$  (bdc = 1, 4-benzendicarboxylate): an In (III) supramolecular 3D framework with catalytic activity. *Inorganic Chemistry*, 41(9), 2429-2432. (b) Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2005). Novel 2D and 3D indium metal-organic frameworks: Topology and catalytic properties. *Chemistry of materials*, 17(10), 2568-2573. (c) Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2007). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76. (d) Platero-Prats, A. E., Bernini, M. C., Medina, M. E., López-Torres, E., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á., Snejko, N. (2011). Three novel indium MOFs derived from diphenic acid: synthesis, crystal structures and supramolecular chemistry. *CrystEngComm*, 13(15), 4965-4972. (e) Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2013). Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction. *CrystEngComm*, 15(45), 9562-9571. (f) Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure-catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cyanosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065.

- Molécula orgánica puente predominante: Ácido tri- y tetracarboxílico.
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 9.
  - Ejemplos destacados: **InMOF-1** e **InMOF-2**,<sup>251</sup> **usf-ZMOF**<sup>252</sup> y otros.<sup>253</sup>
- 6) *Síntesis tipo ATF*:
- Temperatura: 120 °C
  - Disolvente principal: Dietilformamida (DEF)
  - Adición de indio en forma de: Nitrato
  - Molécula orgánica puente predominante: Ácido tri- y tetracarboxílico.
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 14.
  - Ejemplos destacados: **ATF-1** y **ATF-2**,<sup>254</sup> **FJI-C1**,<sup>255</sup> y otros.<sup>256</sup>
- 7) *Síntesis tipo ITC*:
- Temperatura: 90 °C
  - Disolvente principal: Dimetilacetamida (DMA)
  - Adición de indio en forma de: Nitrato

<sup>251</sup> Chen, X. L., Pan, Y., Song, X. Z. (2016). Two novel anionic indium–tetracarboxylate frameworks: Syntheses, structures and photoluminescent properties. *Polyhedron*, 117, 513-517.

<sup>252</sup> Liu, Y., Kravtsov, V. C., Eddaoudi, M. (2008). Template-Directed Assembly of Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): A usf-ZMOF with an Unprecedented Zeolite Topology. *Angewandte Chemie*, 120(44), 8574-8577.

<sup>253</sup> (a) Chen, D. S., Sun, L. B., Liang, Z. Q., Shao, K. Z., Wang, C. G., Su, Z. M., & Xing, H. Z. (2013). Conformational supramolecular isomerism in two-dimensional fluorescent coordination polymers based on flexible tetracarboxylate ligand. *Crystal Growth & Design*, 13(9), 4092-4099. (b) Li, Q., Xue, D. X., Zhang, Y. F., Zhang, Z. H., Gao, Z., Bai, J. (2017). A dual-functional indium–organic framework towards organic pollutant decontamination via physically selective adsorption and chemical photodegradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(27), 14182-14189. (c) Zheng, S. T., Bu, J. J., Wu, T., Chou, C., Feng, P., Bu, X. (2011). Porous indium–organic frameworks and systematization of structural building blocks. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(38), 8858-8862.

<sup>254</sup> Zhang, J., Chen, S., Wu, T., Feng, P., Bu, X. (2008). Homochiral crystallization of microporous framework materials from achiral precursors by chiral catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39), 12882-12883.

<sup>255</sup> Huang, Y., Lin, Z., Fu, H., Wang, F., Shen, M., Wang, X., Cao, R. (2014). Porous anionic indium–organic framework with enhanced gas and vapor adsorption and separation ability. *ChemSusChem*, 7(9), 2647-2653.

<sup>256</sup> (a) Sun, L., Xing, H., Liang, Z., Yu, J., Xu, R. (2013). A 4+ 4 strategy for synthesis of zeolitic metal–organic frameworks: an indium-MOF with SOD topology as a light-harvesting antenna. *Chemical Communications*, 49(95), 11155-11157. (b) Cepeda, J., Beobide, G., Castillo, O., Luque, A., Pérez-Yáñez, S., Román, P. (2012). Structure-directing effect of organic cations in the assembly of anionic In (III)/diazinedicarboxylate architectures. *Crystal Growth & Design*, 12(3), 1501-1512. (c) Cho, E. Y., Gu, J. M., Choi, I. H., Kim, W. S., Hwang, Y. K., Huh, S., Kim, S. J., Kim, Y. (2014). Encapsulation of Various Guests by an Anionic In-Metal–Organic Framework Containing Tritopic BTB Ligand: Crystal Structure of Reichardt's Dye Captured in an In-Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design*, 14(10), 5026-5033.



- Molécula orgánica puente predominante: Varios. Ninguno predominante.
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 19
  - Ejemplos destacados: Materiales de la familia **ITC**,<sup>257</sup> **BUT-21**,<sup>258</sup> **InOF-3**,<sup>259</sup> y otros.<sup>260</sup>
- 8) *Síntesis tipo HTR*:<sup>261</sup>
- Temperatura: 100-150 °C
  - Disolvente principal: DMF, ácido nítrico
  - Adición de indio en forma de: (a) Nitrato, (b) Cloruro
  - Molécula orgánica puente predominante: .
  - Número de estructuras según este tipo de síntesis: 17
  - Ejemplos destacados: **JUC-77**,<sup>262</sup> **JLU-Lui18**,<sup>263</sup> o los materiales **InPF-110**, **InPF-50**, **InPF-51** e **InPF-60**.

En consecuencia, se puede observar que todos los MOF sintetizados a lo largo del presente trabajo se enmarcan en este último método, denominado *HTR*. Se ha utilizado siempre una combinación de dimetilformamida, ácido nítrico y nitrato, exceptuando el caso del **InPF-51** en donde se sustituyó el nitrato por el cloruro.

<sup>257</sup> Zhao, X., Bu, X., Wu, T., Zheng, S. T., Wang, L., Feng, P. (2013). Selective anion exchange with nanogated isorecticular positive metal-organic frameworks. *Nature Communications*, 4, 2344.

<sup>258</sup> Wang, B., Yang, H., Xie, Y. B., Dou, Y. B., Zhao, M. J., Li, J. R. (2016). Controlling structural topology of metal-organic frameworks with a desymmetric 4-connected ligand through the design of metal-containing nodes. *Chinese Chemical Letters*, 27(4), 502-506.

<sup>259</sup> Qian, J., Jiang, F., Su, K., Li, Q., Zhou, K., Wu, M., Yuan, D., Hong, M. (2014). Sorption comparison of two indium-organic framework isomers with syn-anti configurations. *CrystEngComm*, 16(32), 7434-7439.

<sup>260</sup> Bu, F., Lin, Q., Zhai, Q. G., Bu, X., Feng, P. (2015). Charge-tunable indium-organic frameworks built from cationic, anionic, and neutral building blocks. *Dalton Transactions*, 44(38), 16671-16674.

<sup>261</sup> El nombre resulta de la combinación de los sistemas cristalinos más habituales para los materiales sintetizados mediante este método. Todos cuentan con grupos espaciales propios de altas simetrías (Sistemas Hexagonal, Trigonal y Romboédrico).

<sup>262</sup> Jin, Z., Zhao, H. Y., Zhao, X. J., Fang, Q. R., Long, J. R., Zhu, G. S. (2010). A novel microporous MOF with the capability of selective adsorption of xylenes. *Chemical Communications*, 46(45), 8612-8614.

<sup>263</sup> Yao, S., Wang, D., Cao, Y., Li, G., Huo, Q., Liu, Y. (2015). Two stable 3D porous metal-organic frameworks with high performance for gas adsorption and separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(32), 16627-16632.

## 7.5 Sobre el empleo de los materiales tipo MOF de indio y la relación entre sus características estructurales y la actividad catalítica

Tras realizar un análisis de los aspectos estructurales y sintéticos de los materiales tipo MOF de indio, algunos de los 267 listados se han empleado como catalizadores de reacciones orgánicas. El interés de este apartado reside en recopilar cuales son las interpretaciones que cada uno de los autores realiza sobre las razones por las cuales se obtienen los productos deseados. De esta forma, junto a los datos obtenidos en esta memoria, se presentarán las oportunas conclusiones. Entre los diversos casos, destaca en primer lugar la Teoría del mecanismo dual. Sin embargo, otros de los materiales propuestos requieren de la modificación de los conectores orgánicos y, ocasionalmente de la incorporación de otros metales con posterioridad a la síntesis, para llevar a cabo la reacción siendo el papel del indio únicamente estructural.

### *Reacciones Multicomponente de Passerini y Mannich y la Teoría del Mecanismo Dual*

Dos son las reacciones multicomponente que se pueden hallar en la literatura relativas al empleo de catalizadores de indio además de las aquí propuestas, de Strecker y de Ugi. La RMC de Passerini involucra un compuesto carbonilo, un ácido carboxílico y un compuesto isocianuro para formar un  $\alpha$ -aciloxiamida.<sup>264</sup> El mecanismo es similar al descrito para los estudios de esta memoria a lo largo de la parte quinta. Los experimentos llevados a cabo con los materiales **InPF-16**, **InPF-17** e **InPF-18**, sin disolvente y empleando un 1 mol% de catalizador, mostraron buenos resultados.

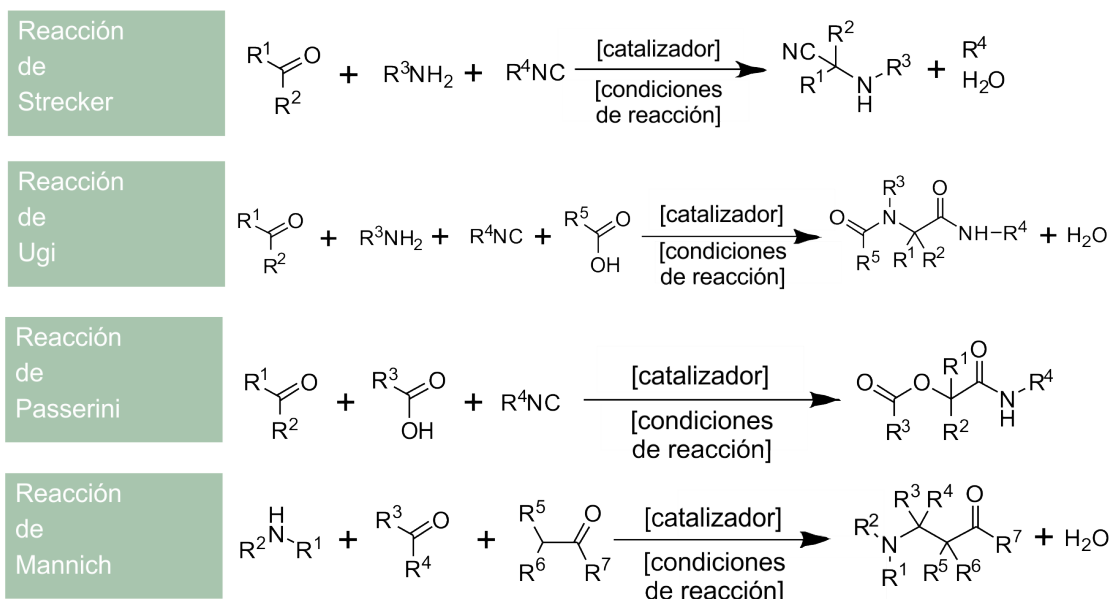
El estudio de los mecanismos con respecto a las características estructurales sustentó la Teoría del mecanismo dual.<sup>265</sup> En primer lugar se activaría por medio de los centros ácidos de Lewis el compuesto carbonilo, mientras que mediante los centros básicos se haría lo propio con los grupos OH del ácido benzoico. Posteriormente, el oxígeno de este último atacaría al carbono del isocianuro para, finalmente, producirse su posterior enlace al carbono central del compuesto carbonilo y su protonación. En ese momento, la acción del

---

<sup>264</sup>(a) Passerini, M., Simone, L. (1921). Sopra gli isonitrili (I). Composto del p-isonitril-azobenzolo con acetone ed acido acetico. *Gazz. Chim. Ital*, 51, 126-129. (b) Passerini, M. (1921). Isonitriles. II. Compounds with aldehydes or with ketones and monobasic organic acids. *Gazz. Chim. Ital*, 51, 181-189.

<sup>265</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry—A European Journal*, 22(19), 6654-6665.

catalizador cesa, dando paso un reordenamiento, similar al de las últimas etapas de la reacción de Ugi, para formar el producto deseado. En definitiva, la clave se encontraría en la sincronización de los centros ácidos y básicos.



**Esquema 7.1.** Esquemas de las reacciones multicomponente de Strecker, Ugi, Passerini y Mannich, cuyos estudios se relacionan en la tabla 7.3 a continuación.

En cuanto a la reacción de Mannich,<sup>266</sup> el producto se consiguió empleando un 30 mol% de catalizador. Los resultados fueron positivos para mostrar que el material **In-MOF 2** es capaz de facilitar la reacción gracias a su porosidad.<sup>267</sup> Los autores atribuyen a la alta densidad de centros ácidos a lo largo de la superficie interna del poro la efectividad del material para la producción de la amina. Los grupos de éter presentes en la estructura serían protagonistas en la activación del TMSCN, potenciando su carácter nucleófilo. La tabla a continuación muestra los principales resultados, junto a algunos de las propiedades estructurales más destacadas (tabla 7.1).

<sup>266</sup> (a) Mannich, C., & Krösche, W. (1912). Ueber ein kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin. *Archiv der Pharmazie*, 250(1), 647-667. (b) Arend, M., Westermann, B., Risch, N. (1998). Modern variants of the Mannich reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(8), 1044-1070.

<sup>267</sup> Xia, J., Xu, J., Fan, Y., Song, T., Wang, L., Zheng, J. (2014). Indium Metal–Organic Frameworks as High-Performance Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Amino Acid Derivatives. *Inorganic Chemistry*, 53(19), 10024-10026.

**Tabla 7.1.** Materiales catalizadores de las reacciones multicomponente de Passerini y Mannich.

Reacción orgánica	Catalizador EC/ Red*		Condiciones de reacción	Tiempo/ Rend. (%)
RMC de Passerini	InPF-16	6/ 3D	Sin disolvente, 1 mol%, 25 °C	0,5 h /89
	InPF-17	7/ 2D		0,7 h/ 86
	InPF-18	6/ 3D		0,7 h/ 83
	InPF-20	6/ 3D		1 h/ 66
RMC de Mannich	InMOF-2	6/ 3D	CDCl <sub>3</sub> , 25°C, 30 mol%	90 h/ 91
	UNLPF-10a	8/ 3D	Acetonitrilo, 0,4 mol%, fotocátalisis	48 h/ 83
	UNLPF-10b	8/ 3D		15 h/ 92
	UNLPF-11	8/ 3D		12 h/ 97
	UNLPF-12	8/ 3D		7 h/ 98

\* EC: Entorno de coordinación.

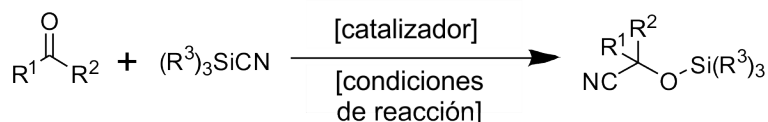
#### *De los experimentos llevados a cabo con otras reacciones catalíticas*

La reacción de cianosililación del grupo carbonilo es la reacción en la que se ha empleado un mayor número de catalizadores tipo MOF de indio.<sup>268</sup> No solo veintiuno de los materiales diseñados en el grupo en el cual se ha desarrollado este trabajo se han probado, sino que también otros investigadores a lo largo del mundo han publicado sus resultados.

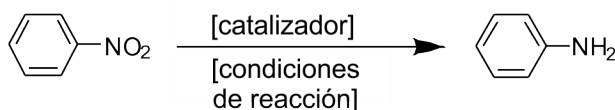
En esta reacción interviene el cianuro de trimetilsililo y un compuesto carbonilo, como el benzaldehído o la acetofenona, para dar un derivado de la cianohidrina. Sin duda, existen diferencias en el empleo de uno u otro reactivo, tal y como acredita la literatura mencionada, ya que la presencia del –CH<sub>3</sub> constituye un impedimento de tipo estérico o de obstaculización por la orientación, para el contacto con el centro metálico.

<sup>268</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.

### Cianosililación



### Reducción de nitroarómicos



**Esquema 7.2.** Esquemas de las reacciones de cianosililación y reducción de nitroarómicos.

Las conclusiones obtenidas a partir de los experimentos permitieron pensar que en los materiales en los que existían conectores orgánicos auxiliares, especialmente aquellos enlazados al metal mediante una pareja de enlaces tipo pinza (casos de la 2,2'-bipiridina y 1,10'-fenantrolina), el acceso a los centros activos estaba especialmente dificultado.<sup>269</sup> En estos casos los tiempos de reacción y los porcentajes totales de rendimiento fueron inferiores a los materiales que carecen de tales conectores. Además, al igual que en las RMC, con el empleo de los materiales cuyos mecanismos implicaran la activación dual, los datos globales de tiempo y conversión eran comparativamente mejores. La próxima tabla muestra los principales resultados, junto a las características estructurales más destacadas (tabla 7.2).

**Tabla 7.2.** Materiales tipo MOF de indio como catalizadores de las reacciones de cianosililación de compuestos de grupos carbonilos y de reducción de nitroarómicos.

Reacción orgánica	Catalizador EC/ Red		Condiciones de reacción	Tiempo/ Rend. (%)
Cianosililación de compuestos con grupos carbonilos	InPF-9	7/ 2D	Sin disolvente, 2,5 mol%, entre 50 y 80 °C	4 h/ 100
	InPF-10	7/ 2D		4 h/ 100
	InPF-11α	6/ 2D		0,67 h/ 99
	InPF-11β	6/ 3D		0,25 h/ 99
	InPF-12	7/ 1D		2 h/ 99
	InPF-13	7/ 1D		2 h/ 93
	InPF-14	7/ 3D		0,75 h/ 99
	InPF-15	7/ 3D		1,5 h/ 80

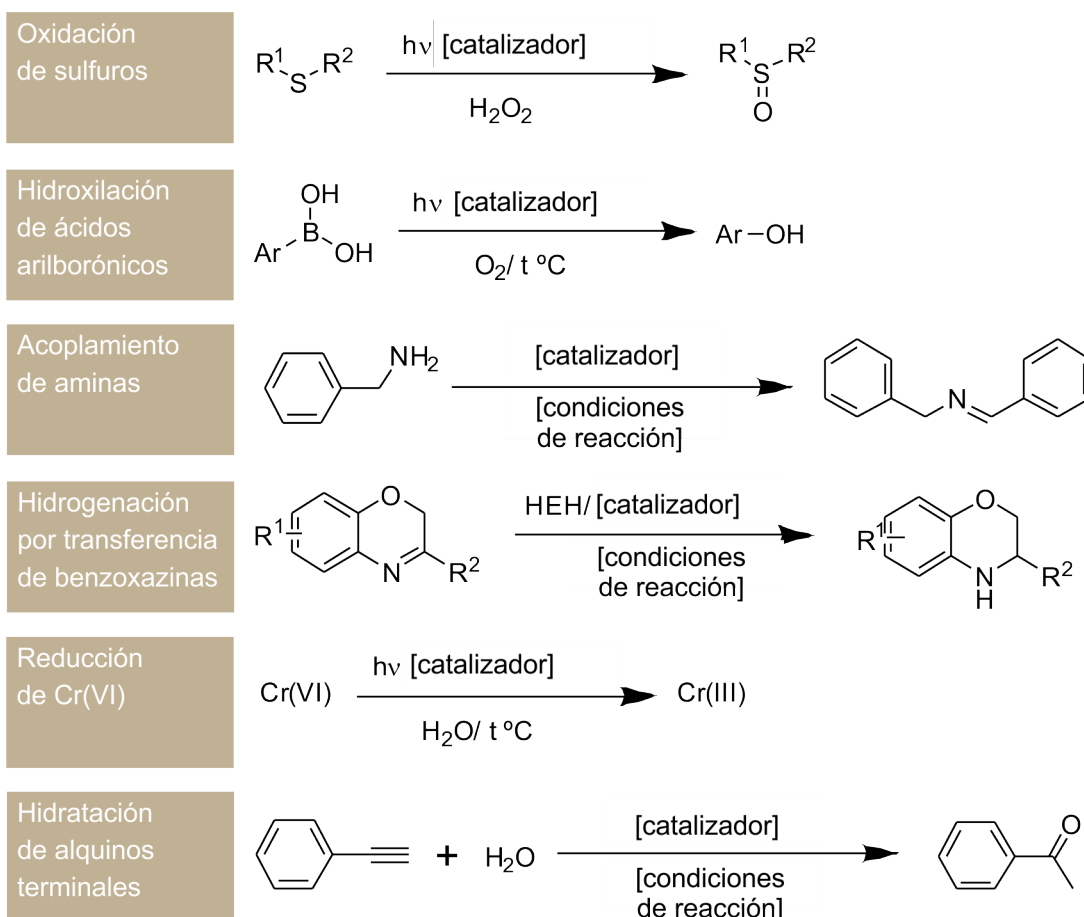
<sup>269</sup> Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure–catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cyanosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065.

	InPF-16	6/ 3D	Sin disolvente, entre 1 y 5 mol%, 25 °C	0,17 h/ 99
	InPF-17	7/ 2D		18 h/ 67
	InPF-18	6/ 3D		18 h/ 85
	InPF-19	8/ 3D		12 h/ 10
	InPF-20	6/ 3D		12 h/ 71
	InPF-21α	8/ 2D		12 h/ 27
	In-MOF1	7/ 3D	CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 20 mol%	94 h/ 100
Reducción de nitroaromáticos	InPF-1	6/ 3D	Sin disolvente, 25 °C, 0,1 mol%	6 h/ 100

En líneas generales los materiales sin moléculas orgánicas puente nitrogenadas adicionales, son más activos que los que cuentan con enlaces tipo pinza en su estructura, a consecuencia de la presencia de conectores auxiliares. El entorno de coordinación parece ser el factor decisivo. Por otro lado, los materiales 3D muestran mejores rendimientos que las estructuras laminares. La disposición de los centros activos y la accesibilidad a los mismos por parte de los reactivos influye en que pueda darse una interacción electrónica más rápida que acorte los tiempos de reacción o incremente los rendimientos finales.

El último elemento que también condiciona a estos catalizadores es la existencia de moléculas de disolvente coordinadas, como las de agua del material **InPF-16**. Ello genera zonas en donde estas moléculas pueden ser fácilmente sustituibles o desplazables en el contexto de la reacción. Este hecho se da en dos de los materiales de esta memoria: **InPF-50** e **InPF-51**.

Previamente a la siguiente tabla, la figura a continuación ilustra las principales reacciones catalíticas sobre las cuales versa la misma (esquema 7.3).



**Esquema 7.3.** Esquema sobre las reacciones protagonistas de los estudios dispuestos en la tabla 7.3 a continuación.

La siguiente tabla muestra los rendimientos y las propiedades estructurales de diversos materiales en el marco de variadas reacciones (tabla 7.3).

**Tabla 7.3.** Materiales tipo MOF de indio como catalizadores de reacciones orgánicas.

Reacción orgánica	Catalizador EC/ Red		Condiciones de reacción	Tiempo/ Rend. (%)
Oxidación de sulfuros	UNLPF-10	8/ 3D	Metanol, 0,1 mol%, fotocátalisis	8 h/ 100
	UNLPF-10	8/ 3D		24 h/ 100
	UNLPF-10	8/ 3D		40 h/ 99
Hidroxilación de ácidos arilborónicos	UNLPF-10a	8/ 3D	DMF, 0,5 mol%, fotocátalisis	24 h/ 87
	UNLPF-10b	8/ 3D		4 h/ 99
	UNLPF-11	8/ 3D		3,5 h/ 99

	UNLPF-12	8/ 3D		2,5 h/ 99
Acoplamiento de aminas	UNLPF-10a	8/ 3D	Acetonitrilo, 0,5 mol%, fotocatalisis	11,5 h/ 99
	UNLPF-10b	8/ 3D		5 h/ 99
	UNLPF-11	8/ 3D		5,5 h/ 99
	UNLPF-12	8/ 3D		2 h/ 99
Hidrogenación por transferencia de benzoxazinas.	ocMOM-1	6/ 3D	CHCl <sub>3</sub> , 5 mol%, 25 °C	72 h/ 78
Reducción de Cr(VI)	MIL-68(NH <sub>2</sub> )	6/ 3D	Agua, 40 mg, 30 °C, fotocatalisis	3 h/ 97
Hidratación de alquinos extremos	In-In(TBP)	8/ 3D	Metanol, 0,01-0,2 mol%, 80 °C	20 h/ 0
	In-Co(TBP)	8/ 3D		20 h/ 100
	In-Co(TBP)	8/ 3D		168 h/ 92

El estudio de la actividad catalítica del material **ocMOM-1**<sup>270</sup> mostró que el producto final se obtuvo con un 31% de preferencia enantiomérica. Al estudiar el tamaño de los sustratos, se concluyó que aquellos más voluminosos promueven en mayor medida esa preferencia, debido a efectos estéricos que pudieran darse de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre la estructura del material y los reactivos.

Los materiales de la familia **UNLPF**<sup>271</sup> han sido evaluados siempre en el ámbito de la fotocatalisis. Los autores recurrieron a diversos metales para ser insertados en las porfirinas estructurales, siendo estos los responsables de, mediante su potencial oxidativo, llevar a cabo las transformaciones.

La reducción de Cr(VI) a Cr(III) mediante la fotocatalisis, bajo luz visible se logró empleando el material MIL-68 en donde el conector orgánico, el ácido tereftálico, fue modificado para incorporar en el anillo aromático el grupo funcional NH<sub>2</sub>.<sup>272</sup> El trabajo experimental mostró que la adición de etanol

<sup>270</sup> Zhang, Z., Ji, Y. R., Wojtas, L., Gao, W. Y., Ma, S., Zaworotko, M. J., Antilla, J. C. (2013). Two homochiral organocatalytic metal organic materials with nanoscopic channels. *Chemical Communications*, 49(70), 7693-7695.

<sup>271</sup> (a) Johnson, J. A., Zhang, X., Reeson, T. C., Chen, Y. S., Zhang, J. (2014). Facile control of the charge density and photocatalytic activity of an anionic indium porphyrin framework via in situ metalation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 15881-15884. (b) Johnson, J. A., Luo, J., Zhang, X., Chen, Y. S., Morton, M. D., Echeverría, E., Torres, F. E., Zhang, J. (2015). Porphyrin-Metalation-Mediated Tuning of Photoredox Catalytic Properties in Metal–Organic Frameworks. *ACS Catalysis*, 5(9), 5283-5291.

<sup>272</sup> Volkringer, C., Meddouri, M., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Ferey, G., Mohamed Haouas, Taulelle, F., Audebrand N., Latroche, M. (2008). The Kagomé topology of the gallium and indium metal-organic framework types with a MIL-68 structure: synthesis, XRD, solid-state NMR characterizations, and hydrogen adsorption. *Inorganic Chemistry*, 47(24), 11892-11901.



mejoró el rendimiento en el marco del mecanismo de la reacción propuesto según la existencia de centros ácidos de Lewis y Brønsted. Además, se descubrió que la carga superficial del material es dependiente del pH, proporcionando mejores rendimientos cuando el medio presenta un valor inferior a 4,8.

Un último ejemplo destacado es el diseño de materiales de indio y las llamadas porfirinas,<sup>273</sup> en los cuales el centro metálico carece de capacidad como centro ácido. En este caso una modificación posterior permite introducir indio o de cobalto entre los átomos de ázoe de la porfirina. Los experimentos mostraron que solo con el segundo metal se obtuvo el producto deseado. Por lo tanto, el indio no resultó de utilidad en un aspecto catalítico.

Muchos de estos últimos fenómenos no se han dado en los casos de estudio propuestos en esta memoria, por lo que se tienen en cuenta pero tienen aplicación directa como observaciones principales.

## 7.6 Observaciones principales y estado de la contrastación

A partir de los datos expuestos a lo largo de esta parte séptima, se realizan las siguientes observaciones.

**Ø16:** Los entornos de coordinación 6 y 8, y las USC monometálicas son los elementos estructurales más comunes de los materiales tipo MOF de indio diseñados hasta la fecha. Los materiales tridimensionales dominan sobre aquellos compuestos por láminas y cadenas.

**Ø17:** Cuatro disolventes destacan sobre los demás, y son empleados en un 90% de las reacciones. Estos son el agua, la dimetilformamida, y el etanol (combinados en destacadas ocasiones con ácidos, principalmente ácido nítrico). Otros como el acetonitrilo u alcoholes diferentes del etanol son mucho más anecdóticos.

**Ø18:** Existen para cada uno de los disolventes y sus combinaciones, tendencias en cuanto a rangos de temperatura concretos que proporcionan resultados positivos en la síntesis de materiales, más próximos a los 100 °C para la DMF, y temperaturas más elevadas (170 °C de media) para el agua.

---

<sup>273</sup> Lin, Z., Zhang, Z. M., Chen, Y. S., Lin, W. (2016). Highly Efficient Cooperative Catalysis by Coll (Porphyrin) Pairs in Interpenetrating Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, 128(44), 13943-13947.

**Ø19:** Un total de ocho métodos de síntesis representan a una gran parte de los materiales de indio publicados. Estos métodos, relacionan un rango de temperaturas junto a una serie de disolventes y unas sales de indio sin destacar la naturaleza del conector orgánico.

**Ø20:** Los materiales presentados a lo largo de esta memoria se ajustan al octavo método de síntesis, denominado en este trabajo HTR. Las temperaturas son de 150 °C para los materiales **InPF-110** e **InPF-51**, y 120 °C para los materiales **InPF-50** e **InPF-60**, siempre recurriendo a la combinación de DMF y ácido nítrico.

**Ø21:** La Teoría del mecanismo dual, expuesta por diversos autores, defiende la necesidad de contar con centros activos ácidos y básicos cuya sincronización favorece la actividad catalítica de los materiales catalizadores. Este hecho se constató en experimentos con las RMC de Passerini y Mannich.

**Ø22:** La ausencia de conectores orgánicos adicionales que bloqueen el acceso al centro metálico (especialmente cuando se dan enlaces nitrogenados tipo pinza) arroja mejores datos de rendimiento catalítico. Su presencia dificulta el contacto entre los reactivos y el indio.

**Ø23:** En función a los resultados publicados, el entorno de coordinación, y la accesibilidad a los centros activos, así como la dimensionalidad de la red influyen en los rendimientos obtenidos debido a una interacción electrónica más rápida entre reactivos y centros ácidos y básicos.

**Ø24:** Los altos entornos de coordinación dificultan la actividad catalítica de los materiales, al saturar la esfera del indio. Entornos de coordinación bajos favorecen los centros ácidos.

**Ø25:** La existencia de moléculas de disolvente coordinadas, como las de agua, DMF o etanol, debido a su carácter lábil, pueden ser fácilmente sustituibles o desplazables en el contexto de la reacción. Ello genera entornos en las esferas del metal en donde la capacidad como centro ácido del mismo se ve favorecida.

Las observaciones **Ø16** a **Ø25** aportan datos muy valiosos que permiten enmarcar los resultados obtenidos a lo largo de las partes cuarta, quinta y sexta de la presente memoria.

La tabla completa de materiales tipo MOF de indio se localiza en el Anexo Final de la memoria.



## Parte Octava

### **Sobre los resultados de la contrastación del planteamiento hipotético (H), sus consecuencias, y de las propuestas finales.**

“El exceso de positividad se manifiesta, asimismo, como un exceso de estímulos, informaciones e impulsos. Modifica radicalmente la estructura y economía de la atención. Debido a esto, la percepción queda fragmentada y dispersa. Además, el aumento de carga de trabajo requiere una particular técnica de administración del tiempo y la atención, que a su vez repercute en la estructura de esta última. La técnica de administración del tiempo y la atención *multitasking* no significa un progreso para la civilización. El *multitasking* no es una habilidad para la cual esté capacitado únicamente el ser humano tardomoderno de la sociedad del trabajo y la información. Se trata más bien de una regresión. En efecto, el *multitasking* está ampliamente extendido entre los animales salvajes. Es una técnica de atención imprescindible para la supervivencia en la selva.”

Byung-Chul Han. *La sociedad del cansancio*<sup>274</sup>

Durante esta memoria, las partes cuarta, quinta, sexta y séptima han desarrollado el planteamiento propuesto en la parte segunda, según la metodología de la parte tercera. El objetivo fue aceptar o rechazar el planteamiento hipotético (*H*) mediante su contrastación. Para ello se establecieron una serie de cláusulas, supuestos auxiliares (*SA*) y condiciones iniciales (*Ć*) mediante los y las cuales realizar aquellas predicciones (*P*) que involucraran directamente el cuestionamiento medular.

A partir de los antecedentes expuestos, se hubiera esperado una mejora del rendimiento de la reacción multicomponente de Strecker al emplear un catalizador cuya porosidad interna incrementara el número de centros ácidos activos. Una contrastación eficiente enfrentaría este material con otras reacciones y catalizadores de características cristaloquímicas diferentes. Llegados a este punto, los experimentos realizados proporcionaron un conjunto de observaciones ( $\emptyset$ ) cuya interpretación, siempre desde un plano epistemológico y no ontológico, permitiría la disertación apropiada de la tesis. Todo ello se resume en el esquema inicial, guía en la cual se establecen los pasos realizados:

---

<sup>274</sup>Han, B.-C. (2017). *La sociedad del cansancio*. (A. Saratxaga Arregi y A. Ciria, Trad.) Barcelona, España: Herder Editorial, p. 33.

Parte Cuarta:  $H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4} \rightarrow P$

Parte Quinta:  $no H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-3/5} \rightarrow$  probablemente  $no P$

Parte Sexta:  $no H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-3/5} \rightarrow$  probablemente  $no P$

Parte Sétima: Integración teórica de los datos obtenidos

Sin embargo, lo que se ha observado a partir de los datos a lo largo de las cuatro partes de la memoria permite concluir, sin ser un ejercicio estrictamente lógico, sino nómico y conceptual, lo que se expone a continuación:

Parte Cuarta: Observaciones Ø1 a Ø5:

$H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4} \rightarrow P$

$H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4} \rightarrow P$

(\*)  $P$

---

(=)  $H$  (y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4}$ )

Parte Quinta: Observaciones Ø6 a Ø10:

$no H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-3/5} \rightarrow$  probablemente  $no P$

$H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4} \rightarrow P$

(\*)  $no P$

(\*\*)  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4}$

---

(=)  $no H$

Parte Sexta: Observaciones Ø10 a Ø15:

$no H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-3/5} \rightarrow$  probablemente  $no P$

$H$  y  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4} \rightarrow P$

(\*)  $no P$

(\*\*)  $SA_{1-4/c}$  y  $\dot{C}_{1-4}$

---

(=)  $no H$

*Parte Sétima:*

*Observaciones Ø16 a Ø25:*

*Integración teórica de los datos obtenidos*

Como conclusión, *H* debe ser rechazado. Sin embargo esto ha de matizarse a lo largo de las próximas líneas.

### **8.1 Sobre las consecuencias del rechazo del planteamiento hipotético y las conclusiones a partir de las observaciones**

Tres aspectos pueden analizarse separadamente.

#### *De las propiedades cristaloquímicas*

Un primer conjunto de observaciones se corresponden con las características cristaloquímicas de los materiales sintetizados (Ø2, 7 y 12). Con ellas no solo se pudo determinar el cumplimiento afirmativo de las condiciones iniciales expuestas, sino que su interpretación, junto a los resultados catalíticos, permitió ajustar los mecanismos de cada reacción.

La observación Ø2 confirmó la condición porosa del material **InPF-110** (Č<sub>4</sub>). Por el contrario, las observaciones Ø7 y Ø12 constituyeron una negación de esta última y el cumplimiento del requisito Č<sub>5</sub>. Los materiales **InPF-50** e **InPF-51**, laminares, se diferenciaron por la carga de su estructura, neutra en el primero y aniónica en el segundo. Con el último de los MOF, el **InPF-60**, se experimentó con un diseño tridimensional eléctricamente negativo.

#### *De las reacciones catalíticas*

Un segundo grupo de datos, relacionados con la actividad catalítica de los materiales, aportó información sobre las capacidades de cada uno ellos. Las observaciones Ø3, 8, 9, 13 y 14 mostraron que el material tridimensional poroso **InPF-110** alcanzó el mayor de los rendimientos independientemente de la reacción catalítica (99% en el caso de la reacción multicomponente de Strecker), seguido por **InPF-60** y los de estructura laminar.

Sin embargo, al realizar un cambio de reacción por la de Ugi la predicción no surtió efecto y aquellos materiales que contaban en su armazón con centros activos ácidos y básicos revelaron ser mejor catalizadores (Ø9).

#### *De los mecanismos de reacción*

Un tercer grupo de observaciones propuso mecanismos de reacción acordes a las propiedades cristaloquímicas y a los rendimientos anotados (Ø5, 10 y 15). A su vez, estas cuestiones, de carácter especulativo, no experimental, permitieron considerar el rechazo de la hipótesis de partida.

Sin duda, los resultados mostraron que la RMC de Strecker tiene muy altos rendimientos con un material poroso y mediante el empleo de cetonas. Sin embargo, los experimentos sucesivos mostraron que esta característica es importante pero no determinante. La estructura laminar de los materiales tipo MOF **InPF-50** e **InPF-51** se manifestó más efectiva en la RMC de Ugi.

#### *De su relación con otros materiales de indio, y sus condiciones de síntesis*

Una última familia de observaciones aunó todo cuanto existe en el sistema de los materiales tipo MOF de indio y los datos obtenidos por aquellos investigadores que los emplearon en el mundo de la catálisis (Ø16-25).

En general, la obtención de los materiales de indio se rige por condiciones de síntesis relativamente comunes y estandarizadas. Abundan cuatro disolventes concretos, mientras que otros, frecuentes para multitud de materiales tipo MOF creados con otros metales, no parecen dar buenos resultados. Es el caso del ácido fórmico, casi inexistente para el indio pero muy común con metales de transición como el zirconio.

Los materiales aquí sintetizados lo fueron según un planteamiento estandarizado a lo largo del trabajo. Este se denominó HTR debido que se trata de un método habitual para el diseño de materiales con altos grupos de simetría (Ø20).

Por otro lado, los diversos planteamientos sobre mecanismos duales aportados por la literatura constituyeron una última evidencia útil para la refutación de la propuesta de este trabajo (Ø21). La combinación de centros activos ácidos y básicos puede considerarse como una característica de primer orden cuya acción, junto a una alta porosidad, lograra facilitar el diseño de una



nueva familia de catalizadores de indio, siendo esta última condición primordial pero no exclusiva, tal y como se expuso, ahora erróneamente, en el planteamiento inicial.

Este trabajo, desarrollado a lo largo de las sucesivas partes constituye, a su vez, una nueva evidencia del mecanismo dual en materiales tipo MOF de indio ácidos de Lewis, al cual es posible referirse como *Teoría del mecanismo dual* debido a que aglutina un conjunto de términos, axiomas, definiciones y leyes, que instituyen una generalidad aceptada en la literatura científica.

## **8.2 De las propuestas hipotéticas que pudieran constituir las próximas etapas**

A partir de todas las conclusiones extraídas, constituye una obligación intelectual y científica realizar una propuesta relativa a los diversos enfoques para los cuales este trabajo puede ejercer de punto de partida. Cualquier labor como la realizada a lo largo de esta memoria debe comportarse como una fuente de interrogantes, dudas, ideas y preguntas antes que un sistema herméticamente cerrado.

### *¿Hacia el catalizador ideal?*

El camino hacia un catalizador tipo MOF de indio ideal puede encontrarse en la oportuna combinación de alta porosidad y una presencia adecuada de centros activos ácidos y básicos.

El estudio realizado muestra que dos son los ámbitos en los cuales pueden encontrarse los centros activos básicos. El primero es como parte del conector orgánico, y el segundo, alrededor del indio, tales como los átomos de oxígeno no coordinados de un carboxilato. Sin embargo, estos entornos se dan principalmente cuando el material cuenta con centros monometálicos heptacoordinados.

Sería posible pensar en constituir una nueva generación de catalizadores a partir de un material tipo MOF tridimensional de indio fruto de la unión de los dos aspectos cristalquímicos más destacados: mesoporosidad y centros metálicos heptacoordinados (si se pudiese, dispuestos junto a otros monometálicos o trimetálicos con entornos octaédricos), y centros básicos activos de los dos tipos mencionados.

Según estas propuestas, el potencial teórico permitiría altos rendimientos para diversas reacciones, entre ellas las multicomponentes estudiadas en esta memoria: Strecker y Ugi. Las condiciones de síntesis implicarían seguramente el uso nitrato de indio, de DMF y ácido nítrico a temperaturas de entre 85 y 120°C, o agua a más de 160.

#### *Sobre el diseño a medida de un futuro MOF de indio*

Lo que se ha mostrado hasta ahora constituye una recopilación tradicional químico-estadística de todos los datos empíricamente observados en la síntesis de los materiales tipo MOF de indio y sus propiedades. Se trata, por tanto, del ejercicio más habitual de las Ciencias Químicas y Cristalográficas. A partir de este punto, se precisaría, primero, de la vinculación de todos estos datos junto a cálculos predictivos físicos y matemáticos y, en segundo lugar, estudios químicos de comportamiento de las sales de indio y de los conectores orgánicos y de sus intermedios de reacción en los principales disolventes. De esta forma se diseñarían futuros materiales mediante el conocimiento riguroso y completo de un sistema, alejando así las prácticas aleatorias de la actualidad.

Cuando un material de indio pueda resultar una teórica ventaja frente a otros metales, toda esta información permitiría crear de forma personalizada y específica cualquier estructura seleccionando los conectores orgánicos, la sal, los disolventes y los rangos adecuados de temperatura y tiempo de las condiciones de síntesis. Además, este esfuerzo sería de utilidad para acotar campos en donde este metal, especialmente caro y de difícil obtención, pudiera ser empleado con todo su potencial.

## Epílogo.

“[...] Y al explicar al auditorio qué había que hacer a continuación, va y dice que una de las cosas era estar seguro de preparar solamente a estudiantes que hubieran demostrado su capacidad para lograr resultados PSI en medida aceptable, y no malgastar el tiempo con estudiantes ambiciosos e interesados que solamente logran resultados aleatorios. Resulta muy peligroso practicar semejante política educativa, a saber, enseñar solamente a los estudiantes cómo lograr ciertos resultados, en lugar de enseñarles a realizar experimentos con integridad científica.

Así pues, solamente les deseo a ustedes una cosa: la feliz suerte de encontrarse en algún lugar donde tengan libertad para mantener la clase de integridad que he descrito; un lugar donde no se vean obligados a perder su integridad científica para mantener su posición en la organización, o lograr respaldo financiero, o lo que sea. Que tengan ustedes esa libertad. Así sea.”

Richard P. Feynman. *¿Está usted de broma, Sr. Feynman?*<sup>275</sup>

La investigación, que se ha desarrollado a lo largo de la formación doctoral y algunos de cuyos interrogantes, resultados y pensamientos se han expuesto en las páginas precedentes, ha querido parecerse en cierto sentido al lugar que Richard Feynman describe en su comentario. Por ello, vaya mi agradecimiento a todas y cada una de las personas que a lo largo de los últimos cuatro años me han apoyado y respaldado para disfrutar de la libertad científica crítica necesaria en realizar este trabajo.

---

<sup>275</sup> Feynman, R. P. (2018). *¿Está usted de broma, Sr. Feynman?*, Ralph Leighton, (Ed.), (Luis Bou, Trad.) Madrid, España: Alianza Editorial, p. 408.



## Bibliografía

Abánades Lázaro, I., Forgan, R. S. (2018). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine, *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 230-259.

Abdollahi, N., Masoomi, M. Y., Morsali, A., Junk, P. C., Wang, J. (2018). Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn (II) nanoplate metal–organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red. *Ultrasonics sonochemistry*, 45, 50-56.

Aguirre Díaz, L. M. (2016). *New aluminium, gallium and indium polymeric frameworks as heterogeneous green catalysts* (Tesis doctoral), Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP), Madrid.

Aguirre-Díaz, L. M., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2015). Tunable catalytic activity of solid solution metal–organic frameworks in one-pot multicomponent reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6132-6135.

Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. (2015). Toward understanding the structure–catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalysts for solvent-free ketone cyanosilylation. *RSC Advances*, 5(10), 7058-7065.

Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2013). Indium metal–organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction. *CrystEngComm*, 15(45), 9562-9571.

Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Synchronizing Substrate Activation Rates in Multicomponent Reactions with Metal–Organic Framework Catalysts. *Chemistry–A European Journal*, 22(19), 6654-6665.

Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27.

Akritopoulou-Zanze, I. (2008). Isocyanide-based multicomponent reactions in drug discovery. *Current opinion in chemical biology*, 12(3), 324-331.

Almáši, M., Zeleňák, V., Opanasenko, M. V., Čejka, J. (2018). Efficient and Reusable Pb (II) Metal–Organic Framework for Knoevenagel Condensation. *Catalysis Letters*, 148(8), 2263-2273.

Almáši, M., Zeleňák, V., Opanasenko, M., y Čejka, J. (2014). A novel nickel metal–organic framework with fluorite-like structure: gas adsorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation. *Dalton Transactions*, 43(9), 3730-3738.

Analitis, A., De' Donato, F., Scortichini, M., Lanki, T., Basagana, X., Ballester, F., Astrom, C., Paldy, A., Pascal, M., Gasparrini, A., Michelozzi, P., Katsouyanni, K. (2018). Synergistic Effects of Ambient Temperature and Air Pollution on Health in Europe: Results from the PHASE Project. *International Journal of Environment Research and Public Health*, 15, 1856-1866.

Arend, M., Westermann, B., Risch, N. (1998). Modern variants of the Mannich reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(8), 1044-1070.

Assefi, M., Maroufi, S., Nekouei, R. K., Sahajwalla, V. (2018). Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*, 180, 814-822.

Auge, J., Lubin-Germain, N., Uziel, J. (2007). Recent advances in indium-promoted organic reactions. *Synthesis*, 2007(12), 1739-1764.

Azizi, N., Dezfooli, S., Hashemi, M. M. (2013). A sustainable approach to the Ugi reaction in deep eutectic solvent. *Comptes Rendus Chimie*, 16(12), 1098-1102.

Bahr, A., Lamy, F., Arz, H., Kuhlmann, H., Wefer, G. (2005). Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea, *Marine Geology*, 214(4), 309-322.

Bai, Y., Dou, Y., Xie, L. H., Rutledge, W., Li, J. R., Zhou, H. C. (2016). Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(8), 2327-2367.

Banerjee, S. R., Foss, C. A., Horhota, A., Pullambhatla, M., McDonnell, K., Zale, S., Pomper, M. G. (2016).  $^{111}\text{In}$ -and IRDye800CW-Labeled PLA-PEG Nanoparticle for Imaging Prostate-Specific Membrane Antigen-Expressing Tissues. *Biomacromolecules*, 18(1), 201-209.

Barbero, M., Cadamuro, S., Dughera, S., Ghigo, G. (2012). o-Benzenedisulfonimide and its chiral derivative as Brønsted acids catalysts for one-pot three-component Strecker reaction. Synthetic and mechanistic aspects. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(20), 4058-4068.

Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., García-Martínez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001-3004.

Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., García-Martínez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.

Bencheikroun, M., Pachón-Angona, I., Luzet, V., Martin, H., Oset-Gasque, M. J., Marco-Contelles, J., Ismaili, L. (2019). Synthesis, antioxidant and A $\beta$  anti-aggregation properties of new ferulic, caffeic and lipoic acid derivatives obtained by the Ugi four-component reaction. *Bioorganic chemistry*, 85, 221-228.

Bernini, M. C., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Brusau, E. V., Narda, G. E., Monge, M. Á. (2009). Reversible Breaking and Forming of Metal-Ligand Coordination Bonds: Temperature-Triggered Single-Crystal to Single-Crystal Transformation in a Metal-Organic Framework. *Chemistry-A European Journal*, 15(19), 4896-4905.

Blatov, V. A. (2007). Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets. *Acta crystallographica Section A*, 63, 329-343.

Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 14(7), 3576-3586.

Blatov, V.A., Proserpio, D.M. (2009). Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets. *Acta Crystallographica Section A*, 65, 202-212.

Bourdieu, P. (1976). Le champ scientifique. *Actes de la Recherche en Sciences Sociales*, 2(2-3), 88-104.

Brucker (2016). *APEX3, SAINT and SADABS*, v.2016.9-0, Brucker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos de América.

Bruinsma, R. F., De Gennes, P. G., Freund, J. B., Levine, D. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 427, 523-527.

Bruker (2014). *XPREP (Version 2014/2)*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos de América.

Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures. *Acta Crystallographica*, B(58), 389-397.

Bu, F., Lin, Q., Zhai, Q. G., Bu, X., Feng, P. (2015). Charge-tunable indium–organic frameworks built from cationic, anionic, and neutral building blocks. *Dalton Transactions*, 44(38), 16671-16674.

Burnett, B. J., Barron, P. M., Hu, C., Choe, W. (2011). Stepwise synthesis of metal–organic frameworks: replacement of structural organic linkers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(26), 9984-9987.

Burtch, N. C., Jasuja, H., Walton, K. S. (2014). Water stability and adsorption in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 114(20), 10575-10612.

Canivet, J., Vandichel, M., Farrusseng, D. (2016). Origin of highly active metal–organic framework catalysts: defects? Defects!. *Dalton Transactions*, 45(10), 4090-4099.

Carvalho, J. R. S., Relvas, J. M. R. S., Pinto, A. M. M., Frenzel, M., Krause, J., Gutzmer, J., Pacheco, N., Fonseca, R., Santos, S., Caetano, P., Reis, T.,



Gonçalves, M. (2018). Indium and selenium distribution in the Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineralogical Magazine*, 1-65.

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.

Cepeda, J., Beobide, G., Castillo, O., Luque, A., Pérez-Yáñez, S., Román, P. (2012). Structure-directing effect of organic cations in the assembly of anionic In (III)/diazinedicarboxylate architectures. *Crystal Growth & Design*, 12(3), 1501-1512.

Champness, N. R. (2011). The future of metal–organic frameworks, *Dalton Transactions*, 40, 10311-10315.

Chauhan, K. K., Frost, C. G. (2000). Advances in indium-catalysed organic synthesis. *Journal of the Chemical Society*, 1(18), 3015-3019.

Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S. T., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science*, 291(5506), 1021-1023.

Chen, C. H., Tseng, M. C., Chen, Y. J., Wu, D. S., Horng, R. H. (2018). Performance Comparisons of Light-Emitting Thyristors with and without Indium Tin Oxide Transparent Conductive Layers. *Physica Status Solidi (a)*, 215(8), 1700442.

Chen, D. S., Sun, L. B., Liang, Z. Q., Shao, K. Z., Wang, C. G., Su, Z. M., Xing, H. Z. (2013). Conformational supramolecular isomerism in two-dimensional fluorescent coordination polymers based on flexible tetracarboxylate ligand. *Crystal Growth & Design*, 13(9), 4092-4099.

Chen, D., Zhao, J., Zhang, P., Dai, S. (2019). Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks. *Polyhedron*, 162, 59-64.

Chen, S., Zhang, J., Wu, T., Feng, P., Bu, X. (2009). Multiroute synthesis of porous anionic frameworks and size-tunable extraframework organic cation-

controlled gas sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(44), 16027-16029.

Chen, X. L., Pan, Y., Song, X. Z. (2016). Two novel anionic indium–tetracarboxylate frameworks: Syntheses, structures and photoluminescent properties. *Polyhedron*, 117, 513-517.

Cheon, Y. E. y Suh, M. P. (2009). Selective gas adsorption in a microporous metal–organic framework constructed of Co<sup>II</sup> 4-clusters. *Chemical communications*, (17), 2296-2298.

Chéron, N., Ramozzi, R., Kaïm, L. E., Grimaud, L., Fleurat-Lessard, P. (2012). Challenging 50 years of established views on Ugi reaction: A theoretical approach. *The Journal of organic chemistry*, 77(3), 1361-1366.

Chesterton, G.K. (2017). *Ensayos escogidos*. (M. Temprano García, Trad.). W. H. Auden (Ed.). Barcelona, España: Acantilado.

Cho, E. Y., Gu, J. M., Choi, I. H., Kim, W. S., Hwang, Y. K., Huh, S., Kim, S. J., Kim, Y. (2014). Encapsulation of Various Guests by an Anionic In-Metal–Organic Framework Containing Tritopic BTB Ligand: Crystal Structure of Reichardt's Dye Captured in an In-Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design*, 14(10), 5026-5033.

Choi, C. H., Cao, J., Zhao, F. (2016). System dynamics modeling of indium material flows under wide deployment of clean energy technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 59-71.

Choi, C. H., Eun, J., Cao, J., Lee, S., Zhao, F. (2018). Global strategic level supply planning of materials critical to clean energy technologies—A case study on indium. *Energy*, 147, 950-964.

Choi, J., Yang, H. Y., Kim, H. J., Son, S. U. (2010). Organometallic Hollow Spheres Bearing Bis (N-Heterocyclic Carbene)–Palladium Species: Catalytic Application in Three-Component Strecker Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(42), 7718-7722.

Cintas, P. (1995). Synthetic organoindium chemistry: what makes indium so appealing?. *Synlett*, 1995(11), 1087-1096.

Clausen, H. F., Poulsen, R. D., Bond, A. D., Chevallier, M. A. S., Iversen, B. B. (2005). Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc–terephthalic acid–dimethyl formamide system. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3342-3351.

Comisión Europea (EC) (2014). *Report on critical raw materials for the EU: report of the ad hoc working group on defining critical raw materials*, Mayo de 2014, Bruselas. [en red] Disponible en: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-reportoncritical-raw-materials\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-reportoncritical-raw-materials_en.pdf).

Corma, A., García, H., Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4606-4655.

Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B. (2011). Luminescent functional metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 1126-1162.

D'Vries, R. F., Álvarez-García, S., Snejko, N., Bausá, L. E., Gutiérrez-Puebla, E., De Andrés, A., Monge, M. Á. (2013). Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(39), 6316-6324.

Dekamin, M. G., Azimoshan, M., Ramezani, L. (2013). Chitosan: a highly efficient renewable and recoverable bio-polymer catalyst for the expeditious synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles and imines under mild conditions. *Green Chemistry*, 15(3), 811-820.

Dekamin, M. G., Mokhtari, Z. (2012). Highly efficient and convenient Strecker reaction of carbonyl compounds and amines with TMSCN catalyzed by MCM-41 anchored sulfonic acid as a recoverable catalyst. *Tetrahedron*, 68(3), 922-930.

Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. (2005). Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8), 2480-2485.

Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2007). Taxonomy of periodic nets and the design of materials. *Physical chemistry chemical physics*, 9(9), 1035-1043.

Descourtins, S., Schmalke, H. W., Schneuwly, P., Ensling, J., Guetlich, P. A. (1994). A concept for the synthesis of 3-dimensional homo- and bimetallic oxalate-bridged networks  $[M_2(ox)_3]_n$ . Structural, Moessbauer, and magnetic studies in the field of molecular-based magnets, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 9521–9528.

Devic, T., Serre, C. (2014). High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6097-6115.

Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Corma, A., Garcia, H. (2011). Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions. *Dalton Transactions*, 40(24), 6344-6360.

Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., Alvaro, M., Garcia, H. (2018). Metal organic frameworks as catalysts in solvent-free or ionic liquid assisted conditions, *Green Chemistry*, 20, 86-107.

Diderot, D. (2005). *Pensées sur l'interprétation de la nature*. C. Duflo, (Ed.), Paris, Francia: Éditions Flammarion.

Díez, J. A., Moulines, C. U. (2008). *Fundamentos de Filosofía de la Ciencia*, Barcelona, España: Ariel (Editorial Planeta).

Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. (2009). OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341.

Dömling, A. (2006). Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry. *Chemical reviews*, 106(1), 17-89.

Domling, A., Wang, W., Wang, K. (2012). Chemistry and biology of multicomponent reactions. *Chemical reviews*, 112(6), 3083-3135.

Douvali, A., Papaefstathiou, G. S., Gullo, M. P., Barbieri, A., Tsipis, A. C., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G., Papadas, I., Armatas, G. S., Hatzidimitriou, A. G., Lazarides, T., Manos, M. J. (2015). Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy–Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties. *Inorganic chemistry*, 54(12), 5813-5826.

Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Jacobs, P. A., Sels, B. F. (2015). Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production. *Science*, 349(6243), 78-80.

Eckert, M. (2012). Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524(5), A83-A85.

Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 319-330.

Edward Frankland, E., Brodie, B. C. (1852) XIX. On a new series of organic bodies containing metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142, 417-444.

Fahlman B.D. (2018). What Is "Materials Chemistry"? En: Fahlman, B. D. (Ed.). *Materials Chemistry* (pp. 1-21). Dordrecht, Países Bajos: Springer.

Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C. (2009). Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(41), 7502-7513.

Feynman, R. P. (2018). *¿Está usted de broma, Sr. Feynman?*, Ralph Leighton, (Ed.) (Luis Bou, Trad.), Madrid, España: Alianza Editorial.

Floyd, C. D., Harnett, L. A., Miller, A., Patel, S., Saroglou, L., Whittaker, M. (1998). Rapid synthesis of matrix metalloproteinase inhibitors via Ugi four-component condensation. *Synlett*, 1998(06), 637-639.

Foo, M. L., Horike, S., Kitagawa, S. (2011). Synthesis and characterization of a 1-D porous barium carboxylate coordination polymer, [Ba (HBTB)](H<sub>3</sub>BTB= benzene-1, 3, 5-trisbenzoic acid). *Inorganic chemistry*, 50(23), 11853-11855.

Friedrich, B., Hoffmann, D., Renn, J., Schmaltz, F., Wolf, M. (Ed.) (2017). *One hundred years of chemical warfare: research, deployment, consequences*. Cham, Suiza: Springer International Publishing.

Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S., Ogura, K. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 1151-1152.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.

Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381.

Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424-428.

Gagnon, K. J., Perry, H. P., Clearfield, A. (2011). Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs. *Chemical Reviews*, 112(2), 1034-1054.

Gallego, E. M., Portilla, M. T., Paris, C., León-Escamilla, A., Boronat, M., Moliner, M., Corma, A. (2017). "Ab initio" synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions. *Science*, 355(6329), 1051-1054.

Gándara, F., Furukawa, H., Lee, S., Yaghi, O. M. (2014). High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), 5271-5274.

Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D. M., Snejko, N. (2007). An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 20(1), 72-76.

Gándara, F., Medina, M. E., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Proserpio, D. M., Monge, M. A. (2010). Ligand dependent topology changes in six zinc coordination polymers. *CrystEngComm*, 12(3), 711-719.

Gándara, F., Monge, M. Á., Bernini, M. C., Narda, G. E. (2017). Sensing properties, energy transfer mechanism and tuneable particle size processing of

luminescent two-dimensional rare earth coordination networks. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(47), 12409-12421.

Gao, W. Y., Zhang, Z., Cash, L., Wojtas, L., Chen, Y. S., Ma, S. (2013). Two rare indium-based porous metal–metalloporphyrin frameworks exhibiting interesting CO<sub>2</sub> uptake. *CrystEngComm*, 15(45), 9320-9323.

García-Holley, P., Schweitzer, B., Islamoglu, T., Liu, Y., Lin, L., Rodriguez, S., Weston, M. H., Hupp, J. T., Gómez-Gualdrón, D. A., Yildirim, T., Farha, O. K. (2018). Benchmark Study of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks under Temperature and Pressure Swing Conditions. *ACS Energy Letters*, 3(3), 748-754.

Garfield, S. (2001). *Malva: Historia del color que cambió el mundo*. (Juan Pedro Campos, Trad.). Barcelona, España: Ediciones Península.

Getman, R. B., Bae, Y. S., Wilmer, C. E., Snurr, R. Q. (2011). Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 703-723.

Giosan, L. Filip, F. Constatinescu, S. (2009). Was the Black Sea catastrophically flooded in the early Holocene?, *Quaternary Science Reviews*, 28(1-2), 1-6.

Godoy, A. A., Gomez, G. E., Kaczmarek, A. M., Van Deun, R., Furlong, O. J.,

Gómez, A., Canales, A. F., Balmer, B. (2016). *Science Policies and Twentieth-Century Dictatorships: Spain, Italy and Argentina*. Londres, Reino Unido: Routledge.

Gomez, G. E., Kaczmarek, A. M., Van Deun, R., Brusau, E. V., Narda, G. E., Vega, D., Iglesias, M., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á. (2016). Photoluminescence, Unconventional-Range Temperature Sensing, and Efficient Catalytic Activities of Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(10), 1577-1588.

Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2002). In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(bdc)<sub>1.5</sub> (bdc= 1, 4-benzendicarboxylate): an In (iii) supramolecular 3D framework with catalytic activity. *Inorganic Chemistry*, 41(9), 2429-2432.

Gomez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2005). Novel 2D and 3D indium metal-organic frameworks: Topology and catalytic properties. *Chemistry of materials*, 17(10), 2568-2573.

Grigoropoulos, A., McKay, A. I., Katsoulidis, A. P., Davies, R. P., Haynes, A., Brammer, L., Xiao, J., Weller, A. S., Rosseinsky, M. J. (2018). Encapsulation of Crabtree's catalyst in sulfonated MIL-101 (Cr): enhancement of stability and selectivity between competing reaction pathways by the MOF chemical microenvironment. *Angewandte Chemie*, 130(17), 4622-4627.

Grimm, M., Kirste, B., Kurreck, H. (1986).  $^{13}\text{C}$ -ENDOR Investigation of an Organic Tetraradical in the Quintet State; Synthesis of a Fourfold  $^{13}\text{C}$ -Labeled Tetrakisgalvinol. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(12), 1097-1098.

Groom, C. R., Allen, F. H. (2014). *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 662-671.

Haider, G., Usman, M., Chen, T. P., Perumal, P., Lu, K. L., Chen, Y. F. (2016). Electrically Driven White Light Emission from Intrinsic Metal–Organic Framework. *ACS nano*, 10(9), 8366-8375.

Hales, T. (2005). A Proof of the Kepler Conjecture. *Annals of Mathematics*, 162(3), Second Series, 1065-1185.

Hamachi, Y., Katano, M., Ogiwara, Y., Sakai, N. (2016). Production of Quaternary  $\alpha$ -Aminonitriles by Means of Indium-Catalyzed Three-Component Reaction of Alkynes, Amines, and Trimethylsilyl Cyanide. *Organic letters*, 18(7), 1634-1637.

Han, Y. H., Ye, Y., Tian, C., Zhang, Z., Du, S. W., Xiang, S. (2016). High proton conductivity in an unprecedented anionic metalloring organic framework (MROF) containing novel metalloring clusters with the largest diameter. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(48), 18742-18746.

Han, Y., Xu, H., Su, Y., Xu, Z. L., Wang, K., Wang, W. (2019). Noble metal (Pt, Au@ Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO<sub>2</sub> conversion catalysts. *Journal of Catalysis*, 370, 70-78.



He, J., Yu, J., Zhang, Y., Pan, Q., Xu, R. (2005). Synthesis, structure, and luminescent property of a heterometallic metal– organic framework constructed from rod-shaped secondary building blocks. *Inorganic chemistry*, 44(25), 9279-9282.

Hempel, C. (2003). *Filosofía de la ciencia natural* (Filosofía y pensamiento 125). Madrid, España: Alianza Editorial.

Herrera, R. P., Marqués-López, E. (2015). *Multicomponent reactions: concepts and applications for design and synthesis*. Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, Inc.

Hertrampf, J., Becker, P., Widenmeyer, M., Weidenkaff, A., Schlücker, E., Niewa, R. (2018). Ammonothermal Crystal Growth of Indium Nitride. *Crystal Growth & Design*, 18(4), 2365-2369.

Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R., Serre, C. (2011). Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112(2), 1232-1268.

Hoskins, B. F., Robson, R. (1990). Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{CuZn}(\text{CN})_4]$  and  $\text{Cu}[4,4',4'',4''']\text{-tetracyanotetraphenylmethane}$   $\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1546-1554.

Hu, Z., Zhao, D. (2017). Metal–organic frameworks with Lewis acidity: synthesis, characterization, and catalytic applications. *CrystEngComm*, 19(29), 4066-4081.

Huang, Y., Lin, Z., Fu, H., Wang, F., Shen, M., Wang, X., Cao, R. (2014). Porous anionic indium–organic framework with enhanced gas and vapor adsorption and separation ability. *ChemSusChem*, 7(9), 2647-2653.

Huskić, I., Pekov, I. V., Krivovichev, S. V., Frišćić, T. (2016). Minerals with metal-organic framework structures, *Science Advances*, 2, 8, e1600621.

Ibarra, I. A., Lin, X., Yang, S., Blake, A. J., Walker, G. S., Barnett, S. A., Allan, D. R., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M. (2010). Structures and H<sub>2</sub> Adsorption Properties of Porous Scandium Metal–Organic Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, 16(46), 13671-13679.

Ignacio Schincaglia (1919). *Elementos de técnica Röntgenológica*, (Ricardo Muñoz Carbonero, Trad.), Barcelona, España: Casa Editorial P. Salvat.

Jarvis, J. A. J. (1962). Crystal structure of a complex of cupric chloride and 1, 2, 4-triazole. *Acta Crystallographica*, 15, 964–966.

Jiang, J., Yaghi, O. M. (2015). Brønsted acidity in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 115(14), 6966-6997.

Jin, Z., Zhao, H. Y., Zhao, X. J., Fang, Q. R., Long, J. R., Zhu, G. S. (2010). A novel microporous MOF with the capability of selective adsorption of xylenes. *Chemical Communications*, 46(45), 8612-8614.

Jo Nye, M. (1996). *Before Big Science. The pursuit of Modern Chemistry and Physics, 1800-1940*. Cambridge (Massachusetts), Estados Unidos de América: Harvard University Press.

Johnson, J. A., Luo, J., Zhang, X., Chen, Y. S., Morton, M. D., Echeverría, E., Torres, F. E., Zhang, J. (2015). Porphyrin-Metalation-Mediated Tuning of Photoredox Catalytic Properties in Metal–Organic Frameworks. *ACS Catalysis*, 5(9), 5283-5291.

Johnson, J. A., Zhang, X., Reeson, T. C., Chen, Y. S., Zhang, J. (2014). Facile control of the charge density and photocatalytic activity of an anionic indium porphyrin framework via in situ metalation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 15881-15884.

Julien, P. A., Mottillo, C., Friščić, T. (2017). Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry*, 19, 2729-2747.

Julien, P. A., Užarević, K., Katsenis, A. D., Kimber, S. A., Wang, T., Farha, O. K., Zhang, Y., Casaban, J., Germann, L. S., Etter, M., Dinnebier, R. E., James, S. L., Halasz, I., Friščić, T. (2016). In situ monitoring and mechanism of the

mechanochemical formation of a microporous MOF-74 framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(9), 2929-2932.

Kalmutzki, M. J., Hanikel, N., Yaghi, O. M. (2018). Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science advances*, 4(10), eaat9180.

Karimi-Jaberi, Z., Bahrani, A. (2012). Boric acid catalysed synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles by a three-component reaction at room temperature. *Journal of Chemical Research*, 36(6), 326.

Karimi, B., Zareyee, D. (2009). Solvent-free three component Strecker reaction of ketones using highly recyclable and hydrophobic sulfonic acid based nanoreactors. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8665-8670.

Kassaee, M. Z., Masrouri, H., Movahedi, F. (2011). Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles in water. *Applied Catalysis A: General*, 395(1-2), 28-33.

Kaur, S., Singh, V., Kumar, G., Singh, J. (2011). An improved methodology for synthesis of new Ugi adducts and its application in combinatorial synthesis. *Arkivoc*, 2, 151-160.

Kepleri, I. (1611). *Strena, Seu de Nive Sexángula*, Francofurti ad Moenum: apud Godefridum Tampach. Disponible en versión original digitalizada por la Escuela Politécnica Federal de Zúrich: <http://www.e-rara.ch/doi/10.3931/e-rara-3509>. [última visita el 2 de julio de 2020]

Kinoshita, Y., Matsubara, I., Higuchi, T., Saito, Y. (1959). The crystal structure of bis (adiponitrilo) copper (I) nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32(11), 1221-1226.

Knight, D. y Kragh, H. (1998). *The making of the Chemist. The Social History of Chemistry in Europe, 1789-1914*. Cambridge: Cambridge University Press.

Koning, A., Kleijn, R., Huppes, G., Sprecher, B., van Engelen, G., Tukker, A. (2018). Metal supply constraints for a low-carbon economy?. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 202-208.

Kouznetsov, V. V., Galvis, C. E. P. (2018). Strecker reaction and  $\alpha$ -amino nitriles: Recent advances in their chemistry, synthesis, and biological properties. *Tetrahedron*, 74(8), 773-810.

Krige, J., Pestre, D. (Ed.) (2013). *Science in the Twentieth Century*. Londres (Reino unido) y Nueva York (Estados Unidos de América): Routledge.

Kuhn, T. S. (1970). *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago, Estados Unidos de América: University of Chicago Press.

Kumar, S., Kumar, P., Jain, S. L. (2013). A ruthenium-carbamato-complex derived from a siloxylated amine and carbon dioxide for the oxidative  $\alpha$ -cyanation of aromatic and cyclic tertiary amines. *RSC Advances*, 3(46), 24013-24016.

Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1353-1379.

Kushwaha, P., Fatima, S., Upadhyay, A., Gupta, S., Bhagwati, S., Baghel, T., Siddiqi, M. I., Nazir, A., Sashidhara, K. V. (2019). Synthesis, biological evaluation and molecular dynamic simulations of novel Benzofuran-tetrazole derivatives as potential agents against Alzheimer's disease. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 29(1), 66-72.

Lan, Y. Q., Jiang, H. L., Li, S. L., Xu, Q. (2011). Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO<sub>2</sub> Uptake, Encapsulation of Ln<sup>3+</sup> Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation. *Advanced Materials*, 23(43), 5015-5020.

Larcher, D., Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1), 19.

Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.

Li, B., Wen, H. M., Zhou, W., Xu, J. Q., Chen, B. (2016). Porous metal-organic frameworks: promising materials for methane storage. *Chem*, 1(4), 557-580.

Li, C. J., Chan, T. H. (1999). Organic syntheses using indium-mediated and catalyzed reactions in aqueous media. *Tetrahedron*, 55(37), 11149-11176.

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276.

Li, H., Wang, K., Sun, Y., Lollar, C. T., Li, J., Zhou, H.-C. (2018). Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks, *Materials Today*, 21(2), 108-121.

Li, J., Corma, A., Yu, J. (2015). Synthesis of new zeolite structures. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7112-7127.

Li, J., Fan, Y., Ren, Y. (2017). Syntheses, Structures and Characterization of Four Metal-Organic Frameworks constructed by 2, 2', 6, 6'-Tetramethoxy-4, 4'-biphenyldicarboxylic Acid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(9), 612-618.

Li, J., Gu, J., Zhang, L., Liu, Y. (2019). Supramolecular interactions induced distortion of BTB ligands: breaking convention to reproduce the unusual (3, 4, 4)-connected MOF topology. *Dalton Transactions*.

Li, M., Li, D., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). Topological analysis of metal–organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. *Chemical reviews*, 114(2), 1343-1370.

Li, Q., Xue, D. X., Zhang, Y. F., Zhang, Z. H., Gao, Z., Bai, J. (2017). A dual-functional indium–organic framework towards organic pollutant decontamination via physically selective adsorption and chemical photodegradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(27), 14182-14189.

Li, Z., Rayder, T. M., Luo, L., Byers, J. A., Tsung, C. K. (2018). Aperture-Opening Encapsulation of a Transition Metal Catalyst in a Metal-Organic Framework for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (26), 8082-8085.

Lin, Z. J., Lü, J., Hong, M., Cao, R. (2014). Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5867-5895.

Lin, Z., Zhang, Z. M., Chen, Y. S., Lin, W. (2016). Highly Efficient Cooperative Catalysis by CoIII (Porphyrin) Pairs in Interpenetrating Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, 128(44), 13943-13947.

Lindhorst, T., Bock, H., Ugi, I. (1999). A new class of convertible isocyanides in the Ugi four-component reaction. *Tetrahedron*, 55(24), 7411-7420.

Liu, J. (2017). Indium mineralization in a Sn-poor skarn deposit: A case study of the Qibaoshan deposit, South China. *Minerals*, 7(5), 76.

Liu, J., Gu, X., Shao, Y., Feng, Y., Lai, J. (2016). Indium mineralization in copper–tin stratiform skarn ores at the Saishitang–Rilonggou ore field, Qinghai, Northwest China. *Resource Geology*, 66(4), 351-367.

Liu, W., Wang, Y., Bai, Z., Li, Y., Wang, Y., Chen, L., Wang, S. (2017). Hydrolytically stable luminescent cationic metal organic framework for highly sensitive and selective sensing of chromate anions in natural water systems. *ACS applied materials & interfaces*, 9(19), 16448-16457.

Liu, Y., Eubank, J. F., Cairns, A. J., Eckert, J., Kravtsov, V. C., Luebke, R., Eddaoudi, M. (2007). Assembly of metal–organic frameworks (MOFs) based on indium-trimer building blocks: a porous MOF with soc topology and high hydrogen storage. *Angewandte Chemie*, 119(18), 3342-3347.

Liu, Y., Kravtsov, V. C., Eddaoudi, M. (2008). Template-Directed Assembly of Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): A usf-ZMOF with an Unprecedented Zeolite Topology. *Angewandte Chemie*, 120(44), 8574-8577.

Liu, Y., Kravtsov, V. C., Larsen, R., Eddaoudi, M. (2006). Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal–organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. *Chemical Communications*, (14), 1488-1490.

Liu, Y., Kravtsov, V., Walsh, R. D., Poddar, P., Srikanth, H., Eddaoudi, M. (2004). Directed assembly of metal–organic cubes from deliberately predesigned molecular building blocks. *Chemical communications*, (24), 2806-2807.

Lu, W., Wei, Z., Gu, Z. Y., Liu, T. F., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H.C. (2014). Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5561-5593.

Mackle, H. (1954). The evolution of valence theory and bond symbolism. *Journal of Chemical Education*, 31(12), 618.

Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.

Mannich, C., Krösche, W. (1912). Ueber ein kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin. *Archiv der Pharmazie*, 250(1), 647-667.  
Marcaccini, S., Torroba, T. (2007). The use of the Ugi four-component condensation. *Nature Protocols*, 2(3), 632.

Maurin, G., Serre, C., Cooper, A., Férey, G. (2017). The new age of MOFs and of their porous-related solids, *Chemical Society Reviews*, 46, 3104-3107.

Moliner, M., Martínez, C., Corma, A. (2015). Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(12), 3560-3579.

Monge, M. A., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Medina, M., Cascales, C., Ruiz-Valero, C., Iglesias, M., Gómez-Lor, B. (2005). One teflon-like channelled nanoporous polymer with a chiral and new uninodal 4-connected net: sorption and catalytic properties. *Chemical Communications*, (10), 1291-1293.

Mumm, O. (1910). Umsetzung von Säureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankalium. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43(1), 886-893.

Murdock, C. R., Lu, Z., Jenkins, D. M. (2013). Effects of solvation on the framework of a breathing copper MOF employing a semirigid linker. *Inorganic chemistry*, 52(4), 2182-2187.

Musonda, C. C., Taylor, D., Lehman, J., Gut, J., Rosenthal, P. J., Chibale, K. (2004). Application of multi-component reactions to antimalarial drug discovery.

Part 1: Parallel synthesis and antiplasmodial activity of new 4-aminoquinoline Ugi adducts. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14(15), 3901-3905.

Nair, V., Ros, S., Jayan, C. N., Pillai, B. S. (2004). Indium-and gallium-mediated carbon-carbon bond-forming reactions in organic synthesis. *Tetrahedron*, 9(60), 1959-1982.

Niu, T. F., Lu, G. P., Cai, C. (2011). The Ugi reaction in a polyethylene glycol medium: a mild, protocol for the production of compound libraries. *Journal of Chemical Research*, 35(8), 444-447.

North, M., Usanov, D. L., Young, C. (2008). Lewis acid catalyzed asymmetric cyanohydrin synthesis. *Chemical reviews*, 108(12), 5146-5226.

O'Keeffe, M., Peskov, M. A., Ramsden, S. J., Yaghi, O. M. (2008). The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of chemical research*, 41(12), 1782-1789.

O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2011). Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical reviews*, 112(2), 675-702.

Opanasenko, M. V., Roth, W. J., Čejka, J. (2016). Two-dimensional zeolites in catalysis: current status and perspectives. *Catalysis Science & Technology*, 6(8), 2467-2484.

Opanasenko, M., Dhakshinamoorthy, A., Shamzhy, M., Nachtigall, P., Horáček, M., Garcia, H., Čejka, J. (2013). Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. *Catalysis Science & Technology*, 3(2), 500-507.

Palmer, D. C. (2014). *CrystalMaker*. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England.

Park, B. Y., Ryu, K. Y., Park, J. H., Lee, S. G. (2009). A dream combination for catalysis: highly reactive and recyclable scandium (III) triflate-catalyzed cyanosilylations of carbonyl compounds in an ionic liquid. *Green Chemistry*, 11(7), 946-948.



Parmeggiani, C., Matassini, C., Cardona, F. (2017). A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports. *Green Chemistry*, 19(9), 2030-2050.

Parménides (2007). *Poema*. Joaquín Llansó (Ed.), Pinto, Madrid: Akal.

Passerini, M. (1921). Isonitriles. II. Compounds with aldehydes or with ketones and monobasic organic acids. *Gazz. Chim. Ital*, 51, 181-189.

Passerini, M., Simone, L. (1921). Sopra gli isonitrili (I). Composto del p-isonitril-azobenzolo con acetone ed acido acetico. *Gazz. Chim. Ital*, 51, 126-129.

Paz, F. A. A., Klinowski, J., Vilela, S. M., Tome, J. P., Cavaleiro, J. A., Rocha, J. (2012). Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(3), 1088-1110.

Perles, J., Iglesias, M., Martín-Luengo, M. Á., Monge, M. Á., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. (2005). Metal–Organic scandium framework: useful material for hydrogen storage and catalysis. *Chemistry of materials*, 17(23), 5837-5842.

Perutz, M. F. (1990). How WL Bragg invented X-ray analysis. *Acta Crystallographica Section A*, 46(8), 633-643.

Pili, S., Rought, P., Kolokolov, D. I., Lin, L., da Silva, I., Cheng, Y., Marsh, C., Silverwood, I. P., García Sakai, V., Li, M., Titman, J. J., Knight, L., Daemen, L. L., Ramirez-Cuesta, A. J., Tang, C. C., Stepanov, A. G., Yang, S., Schröder, M. (2018). Enhancement of Proton Conductivity in Nonporous Metal–Organic Frameworks: The Role of Framework Proton Density and Humidity. *Chemistry of Materials*, 30(21), 7593-7602.

Pirrung, M. C., Sarma, K. D. (2004). Multicomponent reactions are accelerated in water. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2), 444-445.

Platero Prats, A. E., de la Peña-O'Shea, V. A., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, Á., Gutiérrez-Puebla, E. (2010). Heterogeneous Catalysis with Alkaline-Earth Metal-Based MOFs: A Green Calcium Catalyst. *ChemCatChem*, 2(2), 147-149.

Platero-Prats, A. E., Bernini, M. C., Medina, M. E., López-Torres, E., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. Á., Snejko, N. (2011). Three novel indium MOFs derived

from diphenic acid: synthesis, crystal structures and supramolecular chemistry. *CrystEngComm*, 13(15), 4965-4972.

Pombo y Sánchez, L. (1897). Rayos de Röntgen, sus aplicaciones a la medicina y a la cirugía: Tesis del Doctorado (Tesis doctoral), Madrid: Facultad de Medicina, Universidad Central de Madrid. Disponible en línea la versión digitalizada en la Biblioteca Digital Hispánica: <http://bdh.bne.es/bnearch/detalle/bdh0000097667>.

<sup>1</sup>Popper, K. (2014). *Conjectures and refutations: The growth of scientific knowledge*. Londres, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos de América: Routledge (año de publicación del libro original, 1963).

Portolés Brasó, F. (2004). *Fotografía y radiología en la obra del Dr. César Comas Llabería* (Tesis doctoral). Barcelona, España: Universitat de Barcelona.

Pradhan, D., Panda, S., Sukla, L. B. (2018). Recent advances in indium metallurgy: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(3), 167-180.

Prakash, G. S., Bychinskaya, I., Marinez, E. R., Mathew, T., Olah, G. A. (2013). Nafion–Fe: A new efficient “Green” Lewis acid catalyst for the ketonic Strecker reaction. *Catalysis letters*, 143(4), 303-312.

Prakash, G. S., Mathew, T., Olah, G. A. (2011). Gallium (III) triflate: An efficient and a sustainable Lewis acid catalyst for organic synthetic transformations. *Accounts of chemical research*, 45(4), 565-577.

Puig Raposo, N. (2003). *Bayer, Cepsa, Repsol, Puig, Schering y La Seda. Constructores de la Química española*. Barcelona, España: LID Editorial.

Qian, J., Jiang, F., Su, K., Li, Q., Zhou, K., Wu, M., Yuan, D., Hong, M. (2014). Sorption comparison of two indium–organic framework isomers with syn–anti configurations. *CrystEngComm*, 16(32), 7434-7439.

Qian, J., Jiang, F., Yuan, D., Wu, M., Zhang, S., Zhang, L., Hong, M. (2012). Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium–organic framework material. *Chemical Communications*, 48(78), 9696-9698.

Rabe, W., Kostka, G., Stegen, K. S. (2017). China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries?. *Energy Policy*, 101, 692-699.

Ramaswamy, P., Wong, N. E., Gelfand, B. S., Shimizu, G. K. (2015). A water stable magnesium MOF that conducts protons over  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 137(24), 7640-7643.

Ramón y Cajal, S. (1923). *Recuerdos de mi vida*. Madrid, España: Imprenta de Juan Pueyo.

Rangnekar, N., Mittal, N., Elyassi, B., Caro, J., Tsapatsis, M. (2015). Zeolite membranes—a review and comparison with MOFs. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7128-7154.

Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A. (2011). Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14), 6388-6396.

Rathi, A. K., Gawande, M. B., Zboril, R., Varma, R. S. (2015). Microwave-assisted synthesis—Catalytic applications in aqueous media. *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 68-94.

Reaxys, versión 1.7.8; Elsevier. Ver en línea: [www.reaxys.com](http://www.reaxys.com).

Reich, F., Richter, T. H. (1863). *Journal für Praktische Chemie*, 89, 441.

Rocha, R. O., Rodrigues, M. O., Neto, B. A. (2020). Review on the Ugi Multicomponent Reaction Mechanism and the Use of Fluorescent Derivatives as Functional Chromophores. *ACS Omega*, 5(2), 972–979.

Röntgen, W. C. (1895). *Auf eine neue Art von Strahlen*, Wurtzburgo, Alemania: Universidad de Wurtzburgo.

Röntgen, W. C. (1896). On a new kind of rays. *Science*, 3(59), 227-231.

Rowsell, J. L., Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 73(1-2), 3-14.

Rubio-Martinez, M., Avci-Camur, C., Thornton, A. W., Imaz, I., Maspocho, D., Hill, M. R. (2017). New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3453-3480.

Sadakiyo, M., Yamada, T., Honda, K., Matsui, H., Kitagawa, H. (2014) Control of crystalline proton-conducting pathways by water-induced transformations of hydrogen-bonding networks in a metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 7701-7707.

Sanderson, K. (2011). Chemistry: It's not easy being green, *Nature* 469, 18-20.  
Schilling, L. H., Reinsch, H., Stock, N. (2016). Synthesis, Structure, and Selected Properties of Aluminum-, Gallium-, and Indium-Based Metal–Organic Frameworks, en Lee, U. H., Valekar, A. H., Hwang, Y. K., Chang, J. S. (2016). *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, vol. 1, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

Saphin, S. (2010). *Never Pure. Historical studies of Science as if it was produced by people with bodies, situated in time, space, culture and society, and struggling for credibility and authority*, Baltimore, Estados Unidos de América: The John Hopkins University Press.

Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkovska, I., Kaskel, S., Fischer, R. A. (2014). Flexible metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6062-6096.

Schoedel, A., Li, M., Li, D., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2016). Structures of metal–organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical reviews*, 116(19), 12466-12535.

Schoedel, A., Li, M., Li, D., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2016). Structures of metal–organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical reviews*, 116(19), 12466-12535.

Schulz, K., D. Bradley. "Critical mineral resources for the 21st century." *Reston, VA, United States Geological Survey (USGS)*. [en red] Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/east/critical/activities.html>. (2013).

SciFinder, Chemical Abstracts Service: Columbus, OH, Estados Unidos de América. Ver en línea: <http://scifinder.cas.org>.

Sefat, M. N., Saberi, D., Niknam, K. (2011). Preparation of silica-based ionic liquid an efficient and recyclable catalyst for one-pot synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles. *Catalysis letters*, 141(11), 1713.

Serre, C., Millange, F., Surblé, S., Férey, G. (2004). A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46), 6285-6289.

Seyferth, D. (2001). Zinc Alkyls, Edward Frankland, and the Beginnings of Main-Group Organometallic Chemistry, *Organometallics*, 20(14), 2940–2955.

Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.

Shen, X., Yan, B. (2016). Anionic metal–organic framework hybrids: functionalization with lanthanide ions or cationic dyes and fluorescence sensing of small molecules. *RSC Advances*, 6(34), 28165-28170.

Shimizu, G. K., Vaidhyanathan, R., Taylor, J. M. (2009). Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1430-1449.

Solís, C., Sellés, M. (2018). *Historia de la Ciencia* (8ª edición). Madrid, España: Espasa Calpe.

Spek, A. L. J. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36(1), 7-13.

Stork, G. (1989). The stereospecific synthesis of reserpine. *Pure and Applied Chemistry*, 61(3), 439-442.

Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45.

Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45.

Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 75(1), 27-45.

Strecker, A. (1854). Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 91(3), 349-351.

Strunz, H., Nickel, E. (2001). *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System* (9ª edición), Stuttgart, Alemania: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

Su, J., Chen, J. (2014). MOFs of Uranium and the Actinides. En: Bosch, M. (2015). *Lanthanide Metal-Organic Frameworks* (pp. 265-295). Berlín, Alemania: Springer.

Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D.-W. (2012). Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Chemical Reviews*, 112(2), 782-835.

Sumida, K., Hu, M., Furukawa, S., Kitagawa, S. (2016). Structuralization of Ca<sup>2+</sup>-Based Metal–Organic Frameworks Prepared via Coordination Replication of Calcium Carbonate. *Inorganic chemistry*, 55(7), 3700-3705.

Sun, L., Xing, H., Liang, Z., Yu, J., Xu, R. (2013). A 4+ 4 strategy for synthesis of zeolitic metal–organic frameworks: an indium-MOF with SOD topology as a light-harvesting antenna. *Chemical Communications*, 49(95), 11155-11157.

Sun, Y., Gao, S., Lei, F., Xie, Y. (2015). Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(3), 623-636.

Swift, J. (1992). *Los viajes de Gulliver*. (P. Hernández, Trad.) P. Elena, Ed., Humanes, España: Ediciones Cátedra.

Sykes, J. P., Wright, J. P., Trench, A., Miller, P. (2016). An assessment of the potential for transformational market growth amongst the critical metals. *Applied Earth Science*, 125(1), 21-56.

Taddei, M., Dau, P. V., Cohen, S. M., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A., Costantino, F., Sabatini, S., Vivani, R. (2015). Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up. *Dalton Transactions*, 44(31), 14019-14026.

Taddei, M., Steitz, D. A., van Bokhoven, J. A., Ranocchiari, M. (2016). Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production. *Chemistry–A European Journal*, 22(10), 3245-3249.

Tan, C., Han, X., Li, Z., Liu, Y., Cui, Y. (2018). Controlled Exchange of Achiral Linkers with Chiral Linkers in Zr-Based UiO-68 Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 140(47), 16229-16236.

Tan, Y. X., Wang, F., Kang, Y., Zhang, J. (2011). Dynamic Microporous indium (III)-4, 4'-oxybis (benzoate) Framework with High Selectivity for the Adsorption of CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, 47(2), 770-772.

Tullo, A. H. (2018). C&EN's Global Top 50 chemical companies, *Chemical & Engineering News* (American Chemical Society), 96(31), 36-41.

Ugi, I. (1959). Versuche mit isonitrilen. *Angewandte Chemie-International Edition*, 71(11), 386.

Ugi, I. (1962). The  $\alpha$ -addition of immonium ions and anions to isonitriles accompanied by secondary reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(1), 8-21.

Ugi, I., Demharter, A., Hörl, W., Schmid, T. (1996). Ugi reactions with trifunctional  $\alpha$ -amino acids, aldehydes, isocyanides and alcohols. *Tetrahedron*, 52(35), 11657-11664.

Volkringer, C., Loiseau, T. (2006). A new indium metal-organic 3D framework with 1, 3, 5-benzenetricarboxylate, MIL-96 (In), containing  $\mu_3$ -oxo-centered trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. *Materials research bulletin*, 41(5), 948-954.

Volkringer, C., Loiseau, T., Férey, G. (2009). Two metal-organic frameworks with infinite indium hydroxide chains connected through tetradentate carboxylate linkers. *Solid State Sciences*, 11(1), 29-35.

Volkringer, C., Loiseau, T., Guillou, N., Férey, G., Elkaïm, E. (2009). Syntheses and structures of the MOF-type series of metal 1, 4, 5, 8,-naphthalenetetracarboxylates  $M_2(OH)_2 [C_{14}O_8H_4]$  ( $M = Al, Ga, In$ ) with infinite trans-connected  $M-OH-M$  chains (MIL-122). *Solid State Sciences*, 11(8), 1507-1512.

Volkringer, C., Loiseau, T., Guillou, N., Férey, G., Popov, D., Burghammer, M., Riekel, C. (2013). Synthesis and structural characterization of metal-organic frameworks with the mellitate linker  $M_2(OH)_2[C_{12}O_{12}H_2] \cdot 2H_2O$  ( $M = Al, Ga, In$ ) MIL-116. *Solid State Sciences*, 26, 38-44.

Volkringer, C., Meddouri, M., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Férey, G., Mohamed Haouas, Taulelle, F., Audebrand N., Latroche, M. (2008). The Kagomé topology of the gallium and indium metal-organic framework types with a MIL-68 structure: synthesis, XRD, solid-state NMR characterizations, and hydrogen adsorption. *Inorganic Chemistry*, 47(24), 11892-11901.

Vougo-Zanda, M., Wang, X., Jacobson, A. J. (2007). Influence of Ligand Geometry on the Formation of In-O Chains in Metal-Oxide Organic Frameworks (MOOFs). *Inorganic Chemistry*, 46(21), 8819-8824.

Walz, A. J., Hsu, F. L. (2014). Synthesis of 4-anilinopiperidine methyl esters, intermediates in the production of carfentanil, sufentanil, and remifentanil. *Tetrahedron letters*, 55(2), 501-502.

Wang, B., Yang, H., Xie, Y. B., Dou, Y. B., Zhao, M. J., Li, J. R. (2016). Controlling structural topology of metal-organic frameworks with a desymmetric 4-connected ligand through the design of metal-containing nodes. *Chinese Chemical Letters*, 27(4), 502-506.

Wang, L. J., Deng, H., Furukawa, H., Gándara, F., Cordova, K. E., Peri, D., Yaghi, O. M. (2014). Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals. *Inorganic chemistry*, 53(12), 5881-5883.



Wang, S., Sasaki, T. (2013). Synthesis of artemisinin dimers using the Ugi reaction and their in vitro efficacy on breast cancer cells. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 23(15), 4424-4427.

Wang, X., Li, X., Ouyang, C., Li, Z., Dou, S., Ma, Z., Tao, L., Hou, J., Wang, S. (2016). Nonporous MOF-derived dopant-free mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(24), 9370-9374.

Wang, Y., Fan, W., Wang, X., Liu, D., Huang, Z., Dai, F., Gao, J. (2018). Synthesis, structures, and fluorescent properties of four new calcium (II) metal-organic frameworks. *Polyhedron*, 155, 261-267.

Wang, Y., He, M., Gao, X., Li, S., Xiong, S. S., Krishna, R., He, Y. (2018). Exploring the Effect of Ligand-Originated MOF Isomerism and Methoxy Group Functionalization on Selective Acetylene/Methane and Carbon Dioxide/Methane Adsorption Properties in Two NbO-Type MOFs. *ACS applied materials & interfaces*, 10(24), 20559-20568.

Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 175-188. (b) Rahimi, N., Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 1-17.

Wells, A. F. (1977). *Three dimensional nets and polyhedra*. Nueva York, Estados Unidos de América: Wiley.

Werner, T. T., Mudd, G. M., Jowitt, S. M. (2017). The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews*, 86, 939-956.

White, S. J. O., Shine, J. P. (2016). Exposure potential and health impacts of indium and gallium, metals critical to emerging electronics and energy technologies. *Current environmental health reports*, 3(4), 459-467.

Willekens, S. M., Joosten, L., Boerman, O. C., Brom, M., Gotthardt, M. (2018). Characterization of <sup>111</sup>In-labeled Glucose-Dependent Insulinotropic Polypeptide as a Radiotracer for Neuroendocrine Tumors. *Scientific Reports*, 8(1), 2948.

Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3494-3495.

Xia, J., Xu, J., Fan, Y., Song, T., Wang, L., Zheng, J. (2014). Indium Metal–Organic Frameworks as High-Performance Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Amino Acid Derivatives. *Inorganic Chemistry*, 53(19), 10024-10026.

Xiong, S., Li, S., Wang, S., Wang, Z. (2011). Multi-functional metal–organic frameworks based on H<sub>4</sub> mdip: Crystal structure, photoluminescence, selective ion-exchange and catalysis. *CrystEngComm*, 13(24), 7236-7245.

Xu, L., Zhai, M. K., Lu, X. C., Du, H. B. (2016). A robust indium–porphyrin framework for CO<sub>2</sub> capture and chemical transformation. *Dalton Transactions*, 45(46), 18730-18736.

Xu, W., Thapa, K. B., Ju, Q., Fang, Z., Huang, W. (2018). Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal–organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 199-232.

Yaghi, O. M., Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401-10402.

Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705.

Yang, B., Zhao, Y., Wang, S., Zhang, Y., Fu, C., Wei, Y., Tao, L. (2014). Synthesis of multifunctional polymers through the Ugi reaction for protein conjugation. *Macromolecules*, 47(16), 5607-5612.

Yang, S., Callear, S. K., Ramirez-Cuesta, A. J., David, W. I., Sun, J., Blake, A. J., Champness, N. R., Schröder, M. (2011). Pore with gate: modulating hydrogen storage in metal-organic framework materials via cation exchange. *Faraday discussions*, 151, 19-36.

Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Thomas, K. M., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. (2008). Enhancement of H<sub>2</sub> adsorption in Li<sup>+</sup>-exchanged coordination framework materials. *Chemical Communications*, (46), 6108-6110.

Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Walker, G. S., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. (2009). Cation-induced kinetic trapping and enhanced hydrogen adsorption in a modulated anionic metal–organic framework. *Nature chemistry*, 1(6), 487.

Yang, S., Martin, G. S., Titman, J. J., Blake, A. J., Allan, D. R., Champness, N. R., Schröder, M. (2011). Pore with Gate: Enhancement of the Isosteric Heat of Adsorption of Dihydrogen via Postsynthetic Cation Exchange in Metal– Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 50(19), 9374-9384.

Yao, S., Wang, D., Cao, Y., Li, G., Huo, Q., Liu, Y. (2015). Two stable 3D porous metal–organic frameworks with high performance for gas adsorption and separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(32), 16627-16632.

Yet, L. (2001). Recent Developments in Catalytic Asymmetric Strecker-Type Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(5), 875-877.

Yu, J., Cui, Y., Wu, C., Yang, Y., Wang, Z., O'Keeffe, M., Chen, B., Qian, G. (2012). Second-order nonlinear optical activity induced by ordered dipolar chromophores confined in the pores of an anionic metal–organic framework. *Angewandte Chemie*, 124(42), 10694-10697.

Yu, P., Li, Q., Hu, Y., Liu, N., Zhang, L., Su, K., Qian, J., Huang, S., Hong, M. (2016). Cuboctahedron-based indium–organic frameworks for gas sorption and selective cation exchange. *Chemical Communications*, 52(51), 7978-7981.

Yuan, S., Chen, Y. P., Qin, J. S., Lu, W., Zou, L., Zhang, Q., Wang, X., Sun, X., Zhou, H. C. (2016). Linker installation: engineering pore environment with precisely placed functionalities in zirconium MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, 138(28), 8912-8919.

ZareKarizi, F., Joharian, M., Morsali, A. (2018). Pillar-layered MOFs: functionality, interpenetration, flexibility and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(40), 19288-19329.

Zhai, Q. G., Bu, X., Zhao, X., Li, D. S., Feng, P. (2017). Pore space partition in metal–organic frameworks. *Accounts of chemical research*, 50(2), 407-417.

Zhang, F. G., Zhu, X. Y., Li, S., Nie, J., Ma, J. A. (2012). Highly enantioselective organocatalytic Strecker reaction of cyclic N-acyl trifluoromethylketimines: synthesis of anti-HIV drug DPC 083. *Chemical Communications*, 48(94), 11552-11554.

Zhang, F., Zhang, T., Zou, X., Liang, X., Zhu, G., Qu, F. (2017). Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property. *Solid State Ionics*, 301, 125-132.

Zhang, G. W., Zheng, D. H., Nie, J., Wang, T., Ma, J. A. (2010). Brønsted acid-catalyzed efficient Strecker reaction of ketones, amines and trimethylsilyl cyanide. *Organic & biomolecular chemistry*, 8(6), 1399-1405.

Zhang, J., Chen, S., Wu, T., Feng, P., Bu, X. (2008). Homochiral crystallization of microporous framework materials from achiral precursors by chiral catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39), 12882-12883.

Zhang, J., Chen, S., Zingiryan, A., Bu, X. (2008). Integrated molecular chirality, absolute helicity, and intrinsic chiral topology in three-dimensional open-framework materials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(51), 17246-17247.

Zhang, Z., Ji, Y. R., Wojtas, L., Gao, W. Y., Ma, S., Zaworotko, M. J., Antilla, J. C. (2013). Two homochiral organocatalytic metal organic materials with nanoscopic channels. *Chemical Communications*, 49(70), 7693-7695.

Zhao, D., Zhang, J., Yue, D., Lian, X., Cui, Y., Yang, Y., Qian, G. (2016). A highly sensitive near-infrared luminescent metal–organic framework thermometer in the physiological range. *Chemical Communications*, 52(53), 8259-8262.

Zhao, N., Sun, F., Zhang, N., Zhu, G. (2017). Novel pyrene-based anionic metal–organic framework for efficient organic dye elimination. *Crystal Growth & Design*, 17(5), 2453-2457.

Zhao, X., Bu, X., Nguyen, E. T., Zhai, Q. G., Mao, C., Feng, P. (2016). Multivariable modular design of pore space partition. *Journal of the American Chemical Society*, 138(46), 15102-15105.

Zhao, X., Bu, X., Wu, T., Zheng, S. T., Wang, L., Feng, P. (2013). Selective anion exchange with nanogated isorecticular positive metal-organic frameworks. *Nature Communications*, 4, 2344.

Zheng, B., Sun, X., Li, G., Cairns, A. J., Kravtsov, V. C., Huo, Q., Liu, Y., Eddaoudi, M. (2016). Solvent-controlled assembly of ionic metal–organic frameworks based on indium and tetracarboxylate ligand: topology variety and gas sorption properties. *Crystal Growth & Design*, 16(9), 5554-5562.

Zheng, S. T., Bu, J. J., Wu, T., Chou, C., Feng, P., Bu, X. (2011). Porous indium–organic frameworks and systematization of structural building blocks. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(38), 8858-8862.

Zheng, S. T., Wu, T., Chou, C., Fuhr, A., Feng, P., Bu, X. (2012). Development of composite inorganic building blocks for MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4517-4520.

Zheng, S. T., Zuo, F., Wu, T., Irfanoglu, B., Chou, C., Nieto, R. A., Feng, P., Bu, X. (2011). Cooperative Assembly of Three-Ring-Based Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks and Johnson-Type Dodecahedra. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(8), 1849-1852.

Zheng, S. T., Zuo, F., Wu, T., Irfanoglu, B., Chou, C., Nieto, R. A., Feng, P., Bu, X. (2011). Cooperative Assembly of Three-Ring-Based Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks and Johnson-Type Dodecahedra. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(8), 1849-1852.

Zhou, H.-C., Long, J. R., Yaghi, O. M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673-674.



## **Anexo Final 1**

### **Tabla de Materiales MOF de indio**

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
1	doi:10.1002/anie.201101957	IYUHEQ	813740	2011	CPM-10	P6522	6
2	doi:10.1016/j.ica.2007.03.048	NIBLUG	616417	2007	4	P212121	7
3	doi:10.1021/ic0111482	UFYIR	186767	2002	InPF-1	P21/c	6
4	doi:10.1002/1521-3773	VACFOV	187976	2002	QMOF-2	P6422	8
5	doi:10.1021/ja055757a	MAYJOM	291641	2005	1	P21/c	6
6	doi:10.1021/cm047748r	NAVDAQ	285776	2005	InPF-2	Pbca	8
7	doi:10.1021/cm047748r	NAVDEU	285777	2005	InPF-3	P21/c	6
8	doi:10.1021/ic8000448	UFIRUX	694842	2008	2	Cmcm	6
9	doi:10.1021/ic801624v	LOQLEJ	691619	2008	MIL-68	Cmcm	6
10	doi:10.1002/anie.200900134	SUNHAL	707671	2009	1	P21/c	7
11	doi:10.1038/ncomms3344	AGOWEA	924198	2013	ITC-1	I-43m	6
12	doi:10.1038/ncomms3344	AGOWAW	924199	2013	ITC-2	I23	6
13	doi:10.1016/j.inoche.2014.11.002	XUGJAM	1012875	2015	In2	C2/c	7
14	doi:10.1016/j.inoche.2014.11.002	XUGJEQ	1012876	2015	In1	P21/n	7
15	doi:10.1038/ncomms3344	AGOVUP	924200	2013	ITC-NH2	I-43m	6
16	doi:10.1038/ncomms3344	**	**	2013	ITC-Br	I-43m	6
17	doi:10.1016/j.ica.2013.11.014	GOCTID	928050	2014	InMOF-1	Pnma	6
18	doi:10.1021/jacs.6b07901	HAKSOE	1521883	2016	CPM-430	P63/mmc	6
19	doi:10.1002/anie.201510812	QAMKUN	1401499	2016	CPM-83	P63/mmc	6
20	doi:10.1021/ja508592f	LOSXIC	944730	2014	RSMOF-1	P6222	8
21	doi:10.1038/nchem.2747	LAPLEW	1524329	2017	SHF-61	Fddd	8
22	doi:10.1039/c7ce01067b	KEDWIC	1549126	2017	1In-BDC-NH2	P6222	8
23	doi:10.1039/c7ce01067b	KEDWOI	1549127	2017	2 In-BDC-H/NH2	I-43m	6
24	doi:10.1107/S0108270106026679	PELTOQ	621253	2006	Compound 1	Fdd2	6
25	doi:10.1016/j.poly.2017.10.028	FELBAC	1554644	2017	1	P-1	6
26	doi:10.1002/anie.200604306	RIDCAJ	624027	2007	Compound 1	Pa-3	6
27	doi:10.1021/ic701126t	TIRFIK	669561	2007	1	P42/ncm	6
28	doi:10.1039/c001284j	TACYED	762629	2010	1	P-6	8
29	doi:10.1016/j.molstruc.2010.04.026	MUSYEF	759777	2010	1	P-1	6
30	doi:10.1016/j.jssc.2012.02.049	XAXQIY	828864	2012	2	C2/c	6
31	doi:10.1039/c3cc41939h	YIBZIU	894117	2012	In-IA-2D-1	Pna21	7
32	doi:10.1039/c3cc41939h	YIBZOA	894118	2012	In-IA-2D-2	P21/c	7
33	doi:10.1039/C3DT50822F	PIHNEB	919517	2013	1	Pa-3	6
34	doi:10.1016/j.micromeso.2011.11.043	NAZBAT	831209	2012	1	I41/a	8
35	doi:10.1016/j.micromeso.2011.11.043	NAYZUK	831208	2012	2	P4/nmm	6
36	doi:10.1039/b909731g	QULMIU	719130	2009	1	R-3	6
37	doi:10.1021/cg400769p	YINTEW	970188	2013	1	I4122	8
38	doi:10.6023/A14090632	FUFBIT	1056325	2014	1	P-1	8
39		GEBSAJ	864628	2012	2	Imma	6



Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
1	2	3D	In(NO3)3	120	0,4	Hnic	150	1,21		
2	1	1D	InBr3	30	0,85	Hpyzca	126	1,01		
3	4	3D	InCl3	100	0,45	1,4-H2bdc	55	0,33		
4	1	3D	InCl3	301	1	1,4-H2bdc	332	2		
5	5	3D	In	114	1	1,4-H2bdc	332	2		
6	5	2D	InCl3	100	0,45	1,4-H2bdc	113	0,68	2,2'-bipy	48
7	1	2D	InCl3	100	0,45	1,4-H2bdc	151	0,9	1,10-phen	179
8	4	3D	In	114	1	1,4-H2bdc	125	1		
9	4	3D	In(NO3)3	408,2	1,05	1,4-H2bdc	200	1,2		
10	1	3D	In(NO3)3	62	0.55	1,4-H2bdc	88	0.53		
11	3	3D	In(NO3)3	65	0.2	1,4-H2bdc	13	0.1	Hin	22
12	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2bdc	6	0.05	4-Hpb	19
13	1	2D	InCl3	44	0,2	1,4-H2bdc	16	0,1	2,2'-bipy	15
14	1	2D	In(NO3)3	60	0,2	1,4-H2bdc	16	0,1	1,10-phen	18
15	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2abdc	9	0.05	4-Hpb	19
16	3	3D	In(NO3)3	33	0.1	1,4-H2-Br-bdc	12	0.05	4-Hpb	19
17	4	3D	InCl3	50	0,17	1,4-H2bdc	30	0,18		
18	3	3D	In(NO3)3	168	0,5	1,4-H2bdc	52	0,3	1,2,4-triazol	20
19	3	3D	In(NO3)3	152	0.54	1,4-H2bdc	65	0.36	tpt	60
20	1	3D	In(NO3)3	61	0.2	1,4-H2abdc	77	0.4		
21	1	3D	InCl3	110	0.5	1,4-H2abdc	92	0.5		
22	1	3D	In(NO3)3	0.06	0.0002	1,4-H2abdc	40	0.22		
23	3	3D	In(NO3)3	0.12	0.0004	1,4-H2nbdc	100	0.47		
24	4	2D	InCl3	221	1	1,2-H2bdc	166	1		
25	1	1D	InCl3	88	0,4	H2bidcH	82	0,4		
26	3	3D	In(NO3)3	600	2	1,3-H2bdc	166	1		
27	2	3D	In	228	2	1,3-H2bdc	166	1		
28	1	1D	In(NO3)3	102	0.3	1,3-H2bdc	170	1		
29	4	2D	In(NO3)3	50	0,17	1,3-H2bdc	45	0,27	2,2'-bipy	156
30	1	2D	InCl3	50	0,17	1,3-H2bdc	60	0,36		
31	1	2D	In(NO3)3	102	0.3	1,3-H2bdc	170	1		
32	1	2D	In(NO3)3	31	0.1	1,3-H2bdc	49	0.3		
33	3	3D	In(NO3)3	100	0.25	1,3-H2bdc	40	0.241		
34	1	3D	InCl3	50	0,17	1,4-H2ndc	80	0,37		
35	4	3D	InCl3	50	0,17	1,4-H2ndc	80	0,37		
36	4	3D	InCl3	58	0,2	H2aip	36	0,2	imidazole	34
37	1	3D	In(PO3)3	70	0.2	H2aip	108	0.4	tppb	88
38	1	2D	In(NO3)3	38	0,1	H2aip	45	0,25		
39	4	3D	In(NO3)3	150	0,5	1,4-H2nitrobdcc	106	0,5		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
1					1:3	120	120
2					1:1.25	70	24
3					1:0.7	150	20
4					1:2	160	72
5					1:2	220	72
6	0,34				1:1.5:0.7	170	48
7	0,9				1:2:2	170	48
8					1:1	220	72
9					1:1.25	100	48
10					1:1	120	120
11	0.2				1:0.5:1	120	96
12	0.1				1:0.5:1	90	96
13	0,1				1:0.5:0.5	160	144
14	0,1				1:0.5:0.5	120	96
15	0.1				1:0.5:1	90	96
16	0.1				1:0.5:1	90	96
17		Phosphotungstic acid	10	0,0035	1:1	120	96
18	0,3				1:0.6	120	48
19	0.27				1:0.6	120	96
20					1:2	120	72
21					1:1	130	24
22					1:1000	120	48
23					1:4	150	24
24					1:1	160	95
25					1:1	120	24
26					1:0.5	220	336
27					1:0.5	220	336
28		(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCI	109	1	1:3	120	72
29	1	NaOH	5	0,075	1:1.5:5	160	72
30					1:2	120	72
31		(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCI	110	0.3	1:3	120	96
32					1:3	90	126
33					1:1	120	48
34		NaOH	5	0,075	1:2	100	72
35					1:2	100	72
36	0,5				1:1:2.5	110	96
37	0.2				1:2:1	100	72
38					1:2.5	120	48
39					1:1	190	72

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Ácido nítrico
1	0	Vial	20								
2	0	Teflon				Etanol	5				
3	1	Teflon	23	Agua	8						
4	1	Teflon	25					DMF	8		
5	0	Vessel		Agua	10						
6	1	Teflon	23	Agua	6						
7	1	Teflon	23	Agua	8						
8	0	Teflon	15	Agua	5						
9	0	Teflon						DMF	5		
10	0	Vial	20								
11	1	Vial	20					DMF	2		
12	1	Vial	20								
13	1	Teflon	15	Agua	5						
14	1	Teflon	15	Agua	5						
15	1	Vial	20								
16	1	Vial	20								
17	0	Teflon	23					DMF	1		
18	1	Vial						DMF	4		
19	0	Vial	20					DMF	2.5		
20	1	Teflon	23					DMF	5		
21	0	Teflon	125					DMF	10		
22	0	Teflon	2	Agua	0.1			DMF	0.1		
23	0	Teflon	2	Agua	0.2			DMF	0.8		
24	1	Teflon	25	Agua	15						
25	0	Teflon	23	Agua	1					HNO3	0,4
26	0	Vessel		Agua	10						
27	0	Vessel		Agua	10						
28	0	Vial	15			Etanol	2.5	DMF	2.5		
29	0	Teflon	23	Agua	8						
30	0	Teflon	23					DMF	6		
31	0	Vial	15	Agua	1			DMF	4		
32	1	Vial	15	Agua	1			DMF	2		
33	0	Sealed tube	15			Etanol	0.2	DMF	1		
34	0			Agua	3						
35	0							DMF	8		
36	0	Teflon	30	Agua	5	Etanol	5				
37	0	Vial	20					DMF	5		
38	1	Vial		Agua	1	Etanol	2	DMF	2		
39	0	Glass tube		Agua	0,5						

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
1							Acetonitrilo	3,85	
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17							Acetonitrilo	5	
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									
25							Acetonitrilo	4	
26									
27									
28									
29									
30									
31									
32									
33									
34							Acetonitrilo	8	
35									
36									
37									
38									
39									

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
1													
2													
3													
4													
5				HF	0.06								
6													
7													
8				HF	0.2								
9													
10													
11													
12										DMA	2		
13													
14													
15										DMA	2		
16										DMA	2		
17													
18		HCl	0,1										
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													
27													
28													
29													
30													
31													
32													
33													
34													
35													
36													
37													
38													
39													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							
26							
27							
28							
29							
30							
31							
32							
33							
34							
35							
36							
37							
38							
39							



Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
1								
2								
3				Triethylamine	0,5			
4								
5								
6				Triethylamine	0,5			
7				Triethylamine	0,5			
8								
9								
10						DABCO	0.06	Choline Chloride
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20						DABCO	20	
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								
28								
29								
30								
31								
32								
33								
34								
35								
36								
37								
38								
39								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10	1	Urea	1						
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24				2-Picoline	0.35				
25									
26									
27									
28									
29									
30									
31									
32									
33									
34									
35									
36									
37									
38									
39									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	
36	
37	
38	
39	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
40	doi:10.1039/b909731g	QULMOA	719131	2009	2	R-3m	6
41	doi:10.1021/jacs.7b03397	KAYXEQ	1564598	2017	PCMOF-17	P-421m	8
42	doi:10.1039/b600188m	TEFWIL	294663	2006	rho-ZMOF	Im-3m	8
43	doi:10.1039/b600188m	TEFWOR	294664	2006	sod-ZMOF	Fd-3c	6
44	doi:10.1002/anie.200802680	EGEHOO	690432	2008	usf-ZMOF	I41/amd	8
45	doi:10.1021/ja903287v	VULZOS	749128	2009	MOC-2	Pm-3n	6
46	doi:10.1021/ja903287v	VULZUY	749129	2009	MOC-3	Fm-3	6
47	doi:10.1021/cm500473f	POCBUG	1004772	2014	CPM-102	Fddd	8
48	doi:10.1021/acs.cgd.6b01744	UDANEV	1519834	2017	SNNU-50	I4132	6
49	doi:10.1021/ic701126t	TIRFUW	669563	2007	Compound 3	Pmc21	7
50	doi:10.1021/ic701126t	TIRFOQ	669562	2007	Compound 2	Pnma	7
51	doi:10.5517/ccpq40j	NUFTOY	646877	2009	Nano In-MOF	P4/n	8
52	doi:10.1038/ncomms3344	AGOVOJ	924201	2013	ITC-3	I-42m	6
53	doi:10.1007/s10870-008-9401-3	MOLQEK	670108	2008	1	P21/n	6
54	doi:10.1016/j.molstruc.2007.12.040	MOHQOQ	638264	2008	1	P21/c	7
55	doi:10.1021/ja805272j	SOMFEG	709883	2008	ATF-1	P4122	8
56	doi:10.1021/ja805272j	SOKKOT	671546	2008	ATF-2	P4322	8
57	doi:10.1021/acs.cgd.5b01680	GAGSOZ	1439155	2016	YCM-21-Z	C2/c	8
58	doi:10.1021/acs.cgd.5b01680	GAGRUE	1439151	2016	YCM-22	Cmcm	7
59	doi:10.1021/acs.cgd.5b01680	GAGSIT	1439154	2016	YCM-23	C2/c	6
60	doi:10.1039/C5CE01886B	PUZLAZ	1426842	2016	5	P4322	8
61	doi:10.1021/ja051259q	TANPOO	273927	2005	1	R-3c	6
62	doi:10.1021/ja051259q	TANPUU	273928	2005	2	P-1	7
63	doi:10.1002/ejic.200701060	LIZKOV	659856	2008	1	Iba2	6
64	doi:10.1039/b817972g	VULMOF	706592	2009	5	P21	6
65	doi:10.1002/anie.201006882	ALOLUJ	798131	2011	CPM-8	P21/c	8
66	doi:10.1002/anie.201006882	ALOMAQ	798132	2011	CPM-9	Pcca	8
67	doi:10.1039/C3CE41337C	ZIDDIB	948072	2013	1	Pbcn	6
68	doi:10.1039/c4cc03588g	ZOGBII	997133	2014	1	R-3c	6
69	doi:10.1002/ejic.200701060	LIZKUB	659857	2008	2	C2/c	6
70	doi:10.1039/b802226g	UFEWIM	665683	2008	1	P3121	6
71	doi:10.1134/S1070328410020041	AYECIR	691261	2010	Compound 1	P-1	6
72	doi:10.1016/j.jssc.2010.08.016	VAHBEN	770972	2010	1	I2/a	7
73	doi:10.1016/j.molstruc.2014.06.092	HONGUO	953556	2014	Compound 1	P21/c	7
74	doi:10.1016/j.molstruc.2014.06.092	HONHAV	975382	2014	Compound 2	P21/m	6
75	doi:10.1021/cg201572y	DAXKIY	855531	2012	3	I41/a	8
76	doi:10.1021/cg201572y	DAXKOE	855532	2012	4	C2/c	8
77	doi:10.1039/C0CC02808H	KACZEV	762239	2010	1	I-43d	6
78	doi:10.1039/C0CC02808H	KACZIZ	762240	2010	2	I-43d	6

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
40	4	3D	InCl3	58	0,2	5-H2sip	54	0.2		
41	1	3D	InCl3	22	0,1	5-H2sip	26	0,1		
42	1	3D	In(NO3)3	15	0,0435	4,5-H2imdcH	14	0.087		
43	1	3D	In(NO3)3	15	0,0435	4,5-H2imdcH	21	0.1305		
44	1	3D	In(NO3)3	15	0.043	4,5-H2imdcH	14	0.087		
45	1	3D	In(NO3)3	34	0.08	4,5-H2imdcH	20	0.13		
46	1	3D	In(NO3)3	17	0.05	4,5-H2imdcH	20	0.13		
47	1	2D	In(NO3)3	68	0.21	4,5-H2imdcH	30	0.15	H2oxa	25
48	1	3D	In(NO3)3	30	0.1	4,5-H2imdcH	7	0.045	H2hic	9
49	4	2D	In(NO3)3	600	2	2,7H2ndc	216	1		
50	4	3D	In(NO3)3	300	1	2,6H2ndc	216	1		
51	1	3D	InCl3	221	1	2,6-H2ndc	432	2		
52	3	3D	In(NO3)3	32	0.1	2,6-H2ndc	11	0.05	4-Hpb	20
53	4	2D	InCl3	293	1	H2pzdcH	174	1		
54	4	2D	In2O3	27	0,1	H2tdc	50	0,3		
55	1	3D	In(NO3)3	85	0,28	H2tdc	80,7	0,47		
56	1	3D	In(NO3)3	73,4	0,24	H2tdc	86,9	0,5		
57	1	2D	InCl3	291	1,32	H2tdc	107	0,62		
58	1	1D	InCl3	291	1,32	H2tdc	107	0,62		
59	4	3D	InCl3	291	1,32	H2tdc	107	0,62		
60	1	2D	InCl3	29	0.1	H2tdc	17	0.1		
61	1	3D	In(NO3)3	15	0.045	2,5-H2pdc	14.5	0.087		
62	1	3D	In(NO3)3	15	0.045	2,5-H2pdc	14.5	0.087		
63	4	2D	In2O3	27,8	0,1	2,5-H2pdc	16,7	0,1		
64	1	2D	InCl3	74	0,25	2,5-H2pdc	78	0,5	2,2'-bipy	39
65	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	2,5-H2pdc	240	1	H2pdc	120
66	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	2,5-H2pdc	240	1,1	H2pdc	120
67	1	3D	In(NO3)3	191	0.5	2,5-H2pdc	125	0.75		
68	1	3D	In(NO3)3	10	0,03	2,5-H2pdc	4,5	0,025		
69	4	3D	In2O3	27,8	0,1	3,5-H2pdc	16,7	0,1		
70	4	3D	In(NO3)3	382	1	3,5-H2pdc	167	1		
71	4	3D	In(NO3)3	447	1,25	3,5-H2pdc	423	2,53	2,2'-bipy	256
72	1	2D	In2O3	833	3	2,6-H2pdc	250	1,5		
73	1	2D	InCl3	60	0.21	2,6-H2pdc	30	0.18		
74	1	2D	InCl3	40	0.14	2,6-H2pdc	20	0.12	4,4'-bipy	40
75	1	3D	In(NO3)3	22	0,075	2,5-H2pzdc	30	0,15		
76	1	3D	In(NO3)3	22	0,075	2,5-H2pzdc	30	0,15		
77	3	3D	In(NO3)3	71	0,2	H2abdc	27	0,1	Hin	12
78	3	3D	In(NO3)3	71	0,2	H2abdc	27	0,1	NH2Hin	14



Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
40					1:1	90	72
41					1:1	120	24
42					1:2	100	26
43					1:3	105	35
44					1:2	85	12
45		piperazine	0.1	0.0005	1:1.75	85	12
46					1:3	85	12
47	0.2				1:0.6:1	90	96
48	0.05				1:0.5	100	120
49					1:0.5	200	360
50					1:1	200	72
51					1:2	130	144
52	0.1				1:0.5:1	120	96
53					1:1	180	72
54					1:3	160	24
55					1:2	120	72
56					1:2	120	72
57					1:0.5	120	24
58					1:0.5	120	144
59					1:0.5	120	24
60					1:1	120	72
61					1:2	85	12
62					1:2	85	12
63					1:1	165	72
64	0.25				1:2:1	160	144
65	0.71				1:1.5:1	120	240
66	0.71				1:2:1	120	240
67		I2	63	0.25	1:1.5	120	48
68					1:1	85	48
69					1:1	165	72
70					1:1	180	120
71	2.53				1:2:2	160	48
72		NH4F	111	3	1:0.5	200	72
73					1:1	120	72
74	0.26				1:1:2	120	73
75					1:0.2	80	72
76					1:0.2	150	72
77	0,1				1:0.5:0.5	80	72
78	0,1				1:0.5:0.5	80	72

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
40	0	Teflon	30	Agua	2	Etanol	6				
41	0	Teflon	20			Etanol	2,5	DMF	2,5	HNO3	0,05
42	0	Vial	20					DMF	1	HNO3	0,125
43	0	Vial	20					DMF	1,5	HNO3	0,3
44	0	Vial	20	Agua	0.5			DMF	1.5	HNO3	0.05
45	0	Vial	20					DMF	2	HNO3	0.2
46	0	Vial	20			Etanol	3	DMF	0.2	HNO3	0.2
47	1	Vial	20	Agua	2						
48	0									HNO3	0.05
49	0	Vessel		Agua	10						
50	0	Vessel		Agua	10						
51	0	Teflon						DMF	20		
52	1	Vial	20								
53	1	Teflon	23	Agua	10						
54	0	Digestion bomb	25	Agua	8						
55	0	Vial	20								
56	0	Vial	20								
57	0	Vial	20					DMF	18		
58	0	Teflon	20	Agua	2			DMF	18		
59	0	Teflon	20	Agua	3			DMF	18	HNO3	0,05
60	1	Teflon	23					DMF	5		
61	0	Vial		Agua	1	Etanol	1	DMF	0.1	HNO3	0.2
62	0	Vial				Etanol	1	DMF	2	HNO3	0.25
63	0	Vessel		Agua	15						
64	0	Teflon	30	Agua	10						
65	1	Vial	20					DMF	4,25		
66	1	Vial	20					DMF	4,25		
67	0	Teflon	15	Agua	10						
68	0	Vial	20	Agua	0,5			DMF	1		
69	0	Vessel		Agua	15						
70	0	Teflon	23	Agua	10						
71	0	Teflon	23	Agua	10						
72	0	Teflon		Agua	5						
73	0	Teflon	23			Etanol	6				
74	0	Teflon	23			Etanol	6				
75	0	Teflon	45					DMF	12,5		
76	0	Teflon	45								
77	0	Teflon						DMF	5		
78	0	Teflon						DMF	5		

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
40									
41									
42							Acetonitrilo	1	
43							Acetonitrilo	0,5	
44							Acetonitrilo	1	
45									
46									
47									
48									
49									
50									
51									
52									
53									
54									
55									
56									
57									
58									
59									
60									
61									
62									
63									
64									
65									
66									
67									
68									
69									
70									
71									
72									
73									
74									
75									Metanol
76									
77									
78									

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
40													
41													
42													
43													
44													
45													
46													
47													
48													
49													
50				HF	0,02								
51													
52													
53													
54													
55						DEF	3,4						
56						DEF	4,5						
57													
58		HCl	0,034										
59													
60													
61													
62													
63													
64													
65													
66													
67													
68													
69													
70													
71													
72				HF	6								
73													
74													
75	12,5												
76						DEF	25						
77													
78													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
40							
41							
42							
43							
44							
45							
46							
47							
48			NMF	1		1,4-dioxane	1
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55							
56							
57					1,4-dioxane	12	
58					1,4-dioxane	12	
59					1,4-dioxane	12	
60							
61							
62							
63							
64							
65							Triethanolamine
66							Triethanolamine
67							
68							
69							
70							
71							
72							
73							
74							
75							
76							
77							
78							

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
40								
41								
42								
43								
44								
45								
46								
47								
48								
49								
50								
51								
52								
53								
54								
55								
56								
57								
58								
59								
60								
61								
62								
63								
64								
65	0,9							
66	0,9							
67								
68								
69								
70				Triethylamine	0.5			
71				Triethylamine				
72								
73								
74								
75								
76								
77								
78								



Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
40									
41									
42									
43									
44									
45									
46									
47						NH3	53		
48								DMI	1
49									
50									
51									
52									
53									
54									
55									
56									
57									
58									
59									
60									
61									
62									
63									
64									
65									
66									
67									
68									
69									
70									
71									
72									
73									
74									
75									
76									
77									
78									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
40				
41				
42				
43				
44	1,2-diaminociclohexano	0.1		
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61			4,4'-Trimethylenedipiperidine	0.1
62	1,2-diaminociclohexano	0.1		
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
40	
41	
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	
54	
55	
56	
57	
58	
59	
60	
61	
62	
63	
64	
65	
66	
67	
68	
69	
70	
71	
72	
73	
74	
75	
76	
77	
78	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
79	doi:10.1039/C7TA01388D	WAQZEW	1510477	2017	ECUT-50	Pnna	8
80	doi:10.1021/acs.chemmater.6b02817	IZENIM	1408398	2016	In-SOC-MOF	P-43n	6
81	doi:10.1002/anie.201510812	QAMLEY	1401501	2016	CPM-86	P63/mmc	6
82	doi:10.1002/anie.201510812	QAMKOH	1401498	2016	CPM-70	R-3c	6
83	doi:10.1021/ja109980c	OSUBEK	782644	2010	ZSA-2	I41/amd	6
84	doi:10.1246/cl.2003.796	OLUROC	176759	2003	1	R-3c	8
85		ALOLET	798128	2010	CPM-2	P31c	8
86	doi:10.1002/anie.201006882	APEWAU	1103270	2010	CPM-2-OH	P31c	8
87	doi:10.1002/anie.201006882	APEWEY	1103271	2010	CPM-2-H	P31c	8
88	doi:10.1002/anie.201006882	ALOLIX	798129	2010	CPM-2-NH2-Cs	P31c	8
89		IYUHUG	813743	2011	CPM-13	P43212	6
90	doi:10.1039/c1ce05841j	FAHQIQ	832525	2012	1	Fddd	8
91	doi:10.1039/c1ce05841j	FAHQEM	832524	2012	2	Pnma	7
92	doi:10.1039/c1ce05841j	FAHQAI	832523	2012	3	P21/c	7
93	doi:10.1039/c2dt12261h	WAQFAX	843921	2012	1	P41212	6
94	doi:10.1021/ja4044642	FIFGEI	925823	2013	CPM-30	P-31c	6
95	doi:10.1038/ncomms3344	AGOVID	924202	2013	ITC-4	I4-3m	6
96	doi:10.1002/anie.201510812	QAMLAU	1401500	2016	CPM-85	P63/mmc	6
97	doi:10.1039/C6TA07939C	ABEXEN	1029033	2016	MROF-1	P6/mcc	8
98	doi:10.1039/C4CE01326C	COSMII	1002212	2014	JLU-Liu8	R3c	6
99	doi:10.1039/C4CE01326C	CORZIU	1002213	2014	JLU-Liu9	I-4	6
100	doi:10.1039/C4CE01326C	CORZOA	1002214	2014	JLU-Liu10	Pa-3	6
101	doi:10.1039/c0cc03288c	AMUWAH	789848	2011	1D-MOF	Cc	8
102	doi:10.1039/C1CE05196B	ETEHIV	812725	2011	InPF-6	P-1	7
103	doi:10.1039/C1CE05196B	ETEGUG	812722	2011	InPF-7	P21/n	7
104	doi:10.1039/C1CE05196B	ETEHAN	812723	2011	InPF-8	P212121	8
105	doi:10.1016/j.ica.2012.02.014	YAQNAH	808068	2012	1	P21/c	7
106	doi:10.1016/j.inoche.2013.11.039	WIWJET	878330	2014	1	P21/n	6
107	doi:10.1039/C3CC48867E	HIWFUQ	953556	2014	In1	C2/c	7
108	doi:10.1039/C4CE00712C	XOMTAW	973745	2014	InOF-3	P21/n	8
109	doi:10.1039/C4CE00712C	XOMSUP	973744	2014	InOF-4	P-42c	8
110	doi:10.1002/anie.201006882	ALOLOD	798130	2011	CPM-3	P31c	8
111	doi:10.1039/c2cc31527k	RAXXIZ	845048	2012	In-5tia	P4/n	8
112	doi:10.1039/C5DT02861B	SUQHUI	1045859	2015	1	R32	6
113	doi:10.1039/C5DT02861B	SUQJAR	1045860	2015	2	I4(1)/amd	8
114	doi:10.1039/C5DT02861B	SUQJEV	1045861	2015	3	P21/m	8
115	doi:10.1016/j.inoche.2015.02.015	XUDYOM	1039314	2015	1	Pbca	7
116	doi:10.1039/C5CC02639C	TUKBAE	1055468	2015	1	P21/c	6
117	doi:10.1021/acs.cgd.6b00488	ANAWAP	1457969	2016	YCM-101	Imma	6

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
79	1	3D	InCl3	221	1	H2abdc	540	2		
80	3	3D	InCl3	30	0.15	H2adc	24	0.068		
81	3	3D	In(NO3)3	140	0.4	H2adc	110	0.4	tpt	42
82	3	3D	In(NO3)3	20	0.08	H2pbpc	15	0.06		
83	5	3D	In(NO3)3	30	0.08	H2tzdcH	30	0.19		
84	1	3D	InCl3	90	0.4	2,3-H2pzdcH2	98.4	0.6		
85	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	4-4'H2bpc	240	1	H2aip	120
86	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	4-4'H2bpc	240	1	H2bdc	120
87	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	4-4'H2bpc	240	1	H2hip	120
88	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	4-4'H2bpc	240	1	H2aip	120
89	3	3D	In(NO3)3	100	0,3	4-4'H2bpc	70	0.28		
90	1	2D	In(NO3)3	60	0,2	4-4'H2bpc	48	0,2	1,10-phen	39
91	4	3D	In(NO3)3	60	0,2	4-4'H2bpc	96	0,4		
92	1	2D	In(NO3)3	60	0,2	4-4'H2bpc	96	0,4		
93	3	3D	In(NO3)3	90	0.3	4-4'H2bpc	72	0.3		
94	3	3D	In(NO3)3	84	0,28	4-4'H2bpc	60	0,24		
95	3	3D	In(NO3)3	32	0.1	4-4'H2bpc	14	0.05	4-Hpb	20
96	3	3D	In(NO3)3	134	0.4	4-4'H2bpc	99	0.4	tpt	40
97	1	3D	In(NO3)3	185	0.5	4-4'H2bpc	240	1	H2tdc	172
98	1	3D	In(NO3)3	8	0.022	H2bpydc	8	0.033		
99	1	3D	In(NO3)3	10	0.03	H2bpydc	3	0.01		
100	1	3D	InCl3	5	0.02	H2bpydc	5	0.02		
101	1	3D	In(NO3)3	301	1	H2dpda	388	2		
102	1	1D	In(OAc)3	100	0,342	2,2'-H2dp	125	0,51	1,10-phen	68
103	4	2D	In(OAc)3	100	0,342	2,2'-H2dp	82	0,33	4,4'-bipy	26
104	1	1D	In(OAc)3	100	0,342	2,2'-H2dp	166	0,68	2,2'-bipy	53
105	1	3D	InCl3	73	0,25	2,2'-H2dp	60	0,25	2,2'-bipy	39
106	1	1D	InCl3	43	0,2	2,2'-H2dp	48	0,2	1,10-phen	39
107	1	2D	In(NO3)3	60	0,2	2,2'-H2dp	12	0,04	1,4-H2bda	9
108	1	3D	In(NO3)3	33	0,1	2,2'-H2dp	48	0,2		
109	1	3D	In(NO3)3	33	0,1	2,2'-H2dp	48	0,2		
110	1	3D	In(NO3)3	200	0,66	H2bsdc	240	0,89	H2aip	120
111	1	1D	In(NO3)3	23	0.06	5-H2tia	58	0.25		
112	3	3D	In	30	0,26	2,5-H2fda	30	0,18		
113	4	2D	In(NO3)3	15	0,05	2,5-H2fda	30	0,18		
114	4	3D	In	30	0,26	2,5-H2fda	15	0,09		
115	1	3D	In(NO3)3	33	0,1	H2oxa	12,6	0,1	imidazole	13,6
116	4	3D	In(NO3)3	38	0.1	H2bcim	34	0.1		
117	4	3D	InCl3	1100	5	2,3,5,6-H2tfbdc	595	2,5		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
79					1:2	110	72
80					1:0.5	85	12
81	0.2				1:1:0.5	120	192
82					1:0.75	120	120
83		KNO3	9	0.09	1:2	85	12
84					1:1.5	25	168
85	0,66				1:1.5	120	120
86	0,71				1:1.5	120	120
87	0,65				1:1.5	120	120
88	0,66				1:1.5	120	120
89					1:1	120	120
90	0,2				1:1:1	160	96
91					1:2	160	72
92					1:2	160	72
93		5-amino-1H-tetrazole hydrate	25	0.3	1:1	120	48
94		pyrazole	37	0,54	1:1	100	120
95	0.1				1:0.5	90	120
96	0.2				1:1	120	95
97	1				1:2	120	120
98					1:1.5	105	96
99					1:0.3	105	96
100					1:1	85	15
101					1:2	150	72
102	0,342	NaOH	12	0,25	1:1.75:1	170	20
103	0,18				1:1:0.5	160	20
104	0,38				1:2:1	150	20
105	0,25	NaOH	20	0,5	1:1:1	160	72
106	0,2				1:1:1	160	72
107	0,05				1:0.2:0.2	160	120
108					1:2	120	96
109					1:2	85	120
110	0,65				1:1.25:1	120	120
111					1:0.5	120	96
112					1:0.75	120	72
113					1:3.5	120	72
114					1:0.3	80	72
115	0,2				1:1:2	130	48
116					1:1	60	360
117					1:0.5	80	72



Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
79	0	Teflon						DMF	10		
80	0	Vial	20	Agua	0.5	Etanol	1	DMF	1		
81	0	Vial	20								
82	0	Vial	20			Etanol	1	DMF	4	HNO3	0.05
83	0	Vial	20								
84	0			Agua	40						
85	1	Vial	20					DMF	4,25		
86	1	Vial	20					DMF	4,25		
87	1	Vial	20					DMF	4,25		
88	1	Vial	20								
89	0	Vial	20								
90	1	Teflon	15	Agua	10						
91	1	Teflon	15	Agua	10						
92	1	Teflon	15	Agua	5			DMF	5		
93	0	Teflon	23					DMF	1.5		
94	1	Vial	23								
95	1	Vial	20								
96	0	Vial	20					DMF	3		
97	0	Teflon	20					DMF	6		
98	0	Vial	20					DMF	0.075	HNO3	0.025
99	0	Vial	20					DMF	1		
100	0	Vial	20					DMF	1		
101	0	Teflon									
102	1	Teflon	23	Agua	8						
103	1	Teflon	23	Agua	0,1						
104	1	Teflon	23	Agua	10						
105	0	Teflon	30	Agua	8						
106	1	Teflon	15					DMF	10		
107	1	Teflon	15	Agua	8						
108	0	Vial	23							HNO3	0,1
109	0	Vial	23							HNO3	0,1
110	1	Vial	20					DMF	4,25		
111	1	Vial	15					DMF	1		
112	1	Vial	23							HNO3	0,014
113	1	Vial	23							HNO3	0,014
114	1	Vial	23	Agua	4						
115	0	Teflon	25					DMF	8		
116	0	Vial	10					DMF	5		
117	0	Teflon		Agua	4,75			DMF	4,75		

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
79									
80									
81									
82									
83							Acetonitrilo	1	
84									
85									
86									
87									
88									
89									
90									
91									
92									
93							Acetonitrilo	1.5	
94									
95									
96									
97									
98									
99									
100									
101									
102									
103									
104									
105									
106									
107									
108									
109							Acetonitrilo	3	
110									
111									
112									Metanol
113									Metanol
114									
115									
116									
117					2-propanol	85,5			

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
79													
80													
81										DMA	2.5		
82													
83										DMA	1		
84													
85													
86													
87													
88						DEF	4.25						
89													
90													
91													
92													
93													
94													
95										DMA	1		
96													
97													
98										DMA	1		
99						DEF	0.5	ácido Acético	0.08				
100													
101						DEF	20						
102													
103													
104													
105													
106													
107													
108										DMA	5		
109													
110													
111						DEF	2.5						
112	5.18									DMA	1,08		
113	1.28									DMA	4,26		
114													
115													
116													
117													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						
101						
102						
103						
104						
105						
106						
107						
108						
109						
110						
111						
112					2-(2-aminoethylamino)ethanol	0,009
113					2-(2-aminoethylamino)ethanol	0,009
114						
115						
116						
117						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94					Dibutylformamide	0,58
95						
96						
97						
98						
99						
100						
101						
102						
103						
104						
105						
106						
107						
108						
109						
110						
111						
112						
113						
114	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	120	tetramethylurea	1080		
115						
116						
117						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
79							
80							
81							
82							
83							
84							
85							Triethanolamine
86							Triethanolamine
87							Triethanolamine
88							
89			NMF	4,95			
90							
91							
92							
93							
94	Dimethylpropyleneurea	2,34					
95							
96							
97							
98							
99							
100							
101							
102							
103							
104							
105							
106							
107							
108							
109			NMF	3			
110							Triethanolamine
111							
112							
113							
114							
115							
116							
117							

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
79								
80								
81								
82								
83								
84								
85	0,9							
86	0,9							
87	0,9							
88								
89								
90								
91								
92								
93								
94								
95								
96								
97								
98								
99								
100								
101								
102								
103		Tolueno	6					
104								
105								
106								
107								
108								
109								
110	0,9							
111								
112								
113								
114								
115								
116								
117								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
79									
80									
81									
82									
83									
84									
85									
86									
87									
88									
89									
90									
91									
92									
93									
94									
95									
96									
97									
98									
99									
100									
101									
102									
103									
104									
105									
106									
107									
108									
109									
110									
111									
112									
113									
114									
115									
116									
117									



Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
79				
80				
81				
82				
83	1,2-diaminociclohexano	0.15		
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				
101				
102				
103				
104				
105				
106				
107				
108				
109				
110				
111				
112				
113				
114				
115				
116				
117				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			
101			
102			
103			
104			
105			
106			
107			
108			
109			
110			
111			
112			
113			
114			
115			
116			
117			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				
101				
102				
103				
104				
105				
106				
107				
108				
109				
110				
111				
112				
113				
114				
115				
116				
117				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
79	
80	
81	
82	
83	
84	
85	
86	
87	
88	
89	
90	
91	
92	
93	
94	
95	
96	
97	
98	
99	
100	
101	
102	
103	
104	
105	
106	
107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	
114	
115	
116	
117	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
118	doi:10.1021/acs.cgd.6b00488	ANAWIX	1457971	2016	YCM-101'	C2/c	6
119	doi:10.1021/acs.cgd.6b00488	ANAVUI	1457968	2016	YCM-101"	C2/c	6
120	doi:10.1002/anie.200801838	NODKAT	671541	2008	ALF-1	P212121	8
121	doi:10.1002/anie.200801838	NODKEX	671542	2008	ALF-2	I212121	8
122	doi:10.1002/anie.200801838	NODKIB	671554	2008	ALF-4	P43212	8
123	doi:10.1002/anie.200801838	NODKOH	671555	2008	ALF-5	P43212	8
124	doi:10.1021/ja8075692	DOTTUC	671539	2008	1D	P3221	8
125	doi:10.1016/j.jssc.2009.03.019	VUXHIG	1288719	2009	2	R-3	6
126	doi:10.1016/j.jssc.2009.03.019	VUXHEC	1288717	2009	1	Ccca	8
127	doi:10.1039/C5TA03886C	DUPKIK	1403645	2015	JLU-Liu-18	R-3c	6
128	doi:10.1016/j.jssc.2012.02.049	XAXQAQ	852628	2012	1	C2/c	8
129	doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.102	IKIQIE	1042675	2016	1	P21/n	8
130	doi:10.1002/zaac.201700003	HAYSUY	1525306	2017	2	C2/c	6
131	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.10.007	WUWNIM	782937	2010	1	P21/c	6
132	doi:10.1016/j.jssc.2012.02.049	XAXQEU	852629	2012	3	P-1	6
133	doi:10.1039/C7DT03255B	ECESEN	1554960	2017	InOF-15	P63/m	6
134	doi:10.1039/C4DT03502J	WOZWEP	1000500	2015	InPCF-1	P4/mnc	6
135		AJOHUE	1030811	2015	1	I41/amd	8
136	doi:10.1016/j.jssc.2004.04.005	EZENAY	214531	2004	1	P21/c	7
137	doi:10.1002/ejic.200400591	FEJHIM	251131	2005	1	P21/c	6
138	doi:10.1021/cm047748r	NAVDIY	285778	2005	InPF-4	Pbca	6
139	doi:10.1021/cm047748r	NAVDOE	285779	2005	InPF-5	P21/c	6
140	doi:10.1021/ic0494962	FEYDET	263222	2005	1	P21	7
141	doi:10.1016/j.jssc.2006.01.011	TIVGOV	1271679	2006	1	C2/c	6
142	doi:10.1016/j.materresbull.2006.01.022	PEYVEV	643927	2006	MIL-96	P63/mmc	6
143	doi:10.1021/cg060732o	TIKXAN	254582	2007	1	I-43d	8
144	doi:10.1021/ja906302t	CUFDOX	671548	2009	-	I-43d	8
145	doi:10.1021/ja106903p	IMUTUG	787017	2010	CPM-5	I-43m	6
146	doi:10.1021/ja106903p	IMUVES	799215	2010	CPM-6	I-43m	6
147	doi:10.1002/anie.201101957	IYUHIU	813741	2011	CPM-11	Pnma	6
148	doi:10.1021/ja4044642	FIFGAE	925822	2013	CPM-4	P-62c	6
149	doi:10.1016/j.jssc.2009.08.024	GURTIX	714332	2009	1	Pbca	6
150	doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00050	ALASEN	1437309	2016	Compound 1	Pbca	6
151	doi:10.1016/j.molstruc.2017.01.042	RAFZUW	1501831	2017	2	P-1	6
152	doi:10.1080/15533174.2013.802335	SOJJAE	931985	2014	1	P-1	6
153	doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02840	VASGUU	1518180	2017	BUT-70	P21/c	6
154	doi:10.1002/anie.201101957	IYUHOA	813742	2011	CPM-12	P-3	8
155	doi:10.1021/ja211230p	HASSUR	878890	2012	SMOF-1	Ia-3	8
156	doi:10.1002/anie.201204160	BEFGEA	884010	2012	ZJU-28	P-62c	8

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
118	4	3D	InCl3	1100	5	2,3,5,6-H2tfbdc	595	2,5		
119	4	1D	InCl3	1100	5	2,3,5,6-H2tfbdc	595	2,5		
120	1	3D	In(NO3)3	82	0.27	H2cam	117	0.55		
121	1	3D	In(NO3)3	113	0.37	H2cam	105	0.5		
122	1	3D	In(NO3)3	91	0.3	H2cam	107	0.5		
123	1	3D	In(NO3)3	93	0.3	H2cam	109	0.51		
124	1	3D	In(NO3)3	155	0.5	H2cam	201	1		
125	4	2D	InCl3	58	0.2	H2bna	76	0.2	imidazole	34
126	1	2D	InCl3	58	0.2	H2bna	76	0.2		
127	3	3D	In(NO3)3	12	0.03	3,5-H2pbpcb	5	0.015		
128	1	2D	InCl3	50	0,17	H2dpa	51	0.26		
129	1	2D	In(NO3)3	60	0,2	H2dpa	37	0,2	1,10-phen	40
130	3	3D	In(NO3)3	4	0.01	H2tmbdc	4.3	0.012		
131	4	2D	InCl3	199	0,9	1,2-H2chdc	172	1	Hpznc	124
132	4	3D	InCl3	5	0,17	1,4-H2chdc	6	0.35		
133	3	3D	In(NO3)3	33	0,1	H2bqdc	20	0,06		
134	1	3D	In(NO3)3	40	0,1	H2pbpdc	32	0,1		
135	1	3D	InCl3	14	0,05	4,8-H2dsndc	18	0,05		
136	1	2D	InCl3	26	0,12	1,3,5-H3btc	50	0,24		
137	1	2D	InCl3	221	1	1,3,5-H3btc	210	1		
138	1	2D	InCl3	100	0,45	1,3,5-H3btc	95	0,45	2,2'-bipy	47
139	1	2D	InCl3	100	0,45	1,3,5-H3btc	95	0,45	1,10-phen	90
140	1	3D	InCl3	26	0,12	1,3,5-H3btc	50	0,24		
141	4	3D	InCl3	147	0,5	1,3,5-H3btc	105	0,5		
142	3	3D	In(NO3)3	345	0,88	1,3,5-H3btc	110	0,44		
143	1	3D	InCl3	178	0,5	1,3,5-H3btc	105	0,5	tmdp	210
144	1	3D	In(NO3)3	128	0,4	1,3,5-H3btc	126	0,6		
145	3	3D	In(NO3)3	200	0,66	1,3,5-H3btc	170	0,8		
146	3	3D	In(NO3)3	200	0,66	1,3,5-H3btc	170	0,8		
147	2	3D	In(NO3)3	170	0,56	1,3,5-H3btc	200	0,95		
148	1	3D	In(NO3)3	73	0,24	1,3,5-H3btc	42	0,2		
149	4	3D	In(NO3)3	195	0,5	1,2,4-H3btc	320	1,5		
150	4	3D	In(NO3)3	50	0,16	1,2,4-H3btc	80	0,38		
151	1	3D	InCl3	147	0,5	1,2,4-H3btc	96	0,5	1,10-phen	99
152	1	2D	InCl3	74	0.25	H3oabdc	48	0.2		
153	4	3D	InCl3	12	0,054	H3ttt	20	0,06		
154	1	3D	In(NO3)3	220	0,73	H3btb	200	0,95	H3btb	35
155	1	3D	In(NO3)3	17	0,0435	H3btb	19	0,435	H2oxa	5,85
156	1	3D	InCl3	582	2,4	H3btb	532	1,2		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
118					1:0.5	80	72
119					1:0.5	80	72
120					1:2	160	120
121		Pr4NBr	251	1	1:2	160	120
122					1:2	160	96
123					1:2	120	72
124		(CH3)4NCl	103	1	1:2	120	48
125	0.5				1:1:2.5	140	96
126		4,4'-trimethylenedipiperidine	47	0.2	1:1	120	96
127					1:0.5	105	24
128					1:1.5	140	72
129	0,2				1:1:1	150	3
130					1:1:	85	24
131	1	KOH	56	1	1:1.1:1.1	180	72
132					1:2	160	72
133					1:0.06	85	120
134					1:1	180	120
135					1:1	80	72
136		pyridine	979	12,4	1:2	160	85
137		pyridine	0,3	3,7	1:1	120	85
138	0,342				1:1:0.75	170	48
139	0,45				1:1:1	170	48
140		pyridine	1	12,4	1:2	160	85
141		pyridine	1	12,2	1:1	165	85
142					1:0.5	210	4
143	1				1:1	170	32
144					1:1.5	120	96
145					1:1.25	120	120
146					1:1.25	120	120
147					1:2	100	120
148					1:1	100	120
149		piperazine	388	2	1:3	170	72
150		piperazine	100	1,16	1:2	72	160
151	0.5				1:1	170	96
152					1:1	160	72
153					1:1	120	36
154	0,075				1:1.25	100	120
155	0,065				1:1:0.2	115	96
156					1:0.5	130	24

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
118	0	Teflon		Agua	4,75			DMF	4,75		
119	0	Teflon		Agua	4,75			DMF	4,75		
120	1	Teflon	23								
121	1	Vial	20								
122	1	Vial	20								
123	1	Teflon	23								
124	0	Vial	20					DMF	5		
125	0	Teflon	30	Agua	5	Etanol	5				
126	0	Teflon	30	Agua	5						
127	0							DMF	2	HNO3	0.225
128	0	Teflon	23					DMF	6		
129	1	Teflon	25	Agua	10						
130	0			Agua	0.25			DMF	0.25		
131	0	Vessel		Agua	5						
132	0	Teflon	23	Agua	4						
133	0	Vial	23							HNO3	0,01
134	1	Teflon	15	Agua	10						
135	0	Teflon						DMF	1,5		
136	0	Teflon	30	Agua	4						
137	0	Teflon	30	Agua	6						
138	1	Teflon	23	Agua	6						
139	1	Teflon	23	Agua	6						
140	0	Teflon	30	Agua	4						
141	0	Teflon	42	Agua	5						
142	0	Teflon	23	Agua	5						
143	0	Teflon	30	Agua	7						
144	0	Teflon	20					DMF	6		
145	1	Teflon	23	Agua	1			DMF	4,25		
146	1	Teflon	23	Agua	1						
147	0	Vial	20								
148	1	Vial	23					DMF	5,32		
149	0	Teflon	23	Agua	10						
150	0	Teflon		Agua					3		
151	1	Teflon	25	Agua	15						
152	0	Teflon	23	Agua	10						
153	0	Vial	4	Agua	1						
154	0	Vial	20	Agua	0,6						
155	0	Vial	20			Etanol	3,25				
156	0	Teflon		Agua	4			DMF	36	HNO3	0,25



Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
118					2-propanol	85,5			
119					2-propanol	85,5			
120									
121									
122									
123									
124									
125									
126									Metanol
127									
128									
129									
130							Acetonitrilo	0.25	
131									
132							Acetonitrilo	2	
133									Metanol
134									
135									
136									
137									
138									
139									
140									
141									
142									
143									
144									
145									
146									
147									
148									
149									
150									
151									
152									
153									
154									
155									
156									

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
118													
119													
120													
121													
122													
123													
124													
125													
126	5												
127													
128													
129													
130													
131													
132													
133	1									DMA	3		
134				HF	0,05								
135													
136													
137													
138													
139													
140													
141													
142													
143													
144													
145													
146													
147													
148													
149													
150													
151													
152													
153										DMA	1		
154						DEF	1,75						
155						DEF	2						
156													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
118						
119						
120						
121						
122						
123						
124						
125						
126						
127						
128						
129						
130						
131						
132						
133						
134						
135	HBF4	0,05				
136						
137						
138						
139						
140						
141						
142						
143						
144						
145						
146						
147						
148						
149						
150						
151						
152						
153						
154						
155						
156						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
118						
119						
120						
121						
122						
123						
124						
125						
126						
127						
128						
129						
130						
131						
132						
133						
134						
135						
136						
137						
138						
139						
140						
141						
142						
143						
144						
145						
146						
147						
148						
149						
150						
151						
152						
153						
154						
155						
156						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
118							
119							
120							
121							
122							
123							
124							
125							
126							
127					1,4-dioxano	0.6	
128							
129							
130							
131							
132							
133					1,4-dioxano	3	
134							
135							
136							
137							
138							
139							
140							
141							
142							
143							
144							
145							
146			NMF	4,95			
147			NMF	3,95			
148							
149							
150							
151							
152							
153							
154							
155							
156					1,4-dioxane	24	

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
118								
119								
120						DABCO	123	
121						DABCO	63	
122						DABCO	63	
123						DABCO	63	
124								
125								
126								
127								
128								
129								
130								
131								
132								
133								
134								
135								
136								
137								
138				Triethylamine	0,5			
139								
140								
141								
142								
143								
144								
145								
146								
147								
148								
149								
150								
151								
152								
153								
154								
155								
156								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
118									
119									
120									
121									
122									
123									
124									
125									
126									
127									
128									
129									
130									
131									
132									
133									
134									
135									
136									
137									
138									
139									
140									
141									
142									
143									
144									
145									
146									
147									
148									
149									
150									
151									
152									
153									
154									
155									
156									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
118				
119				
120				
121				
122				
123				
124				
125				
126				
127				
128				
129				
130				
131				
132				
133				
134				
135				
136				
137				
138				
139				
140				
141				
142				
143				
144				
145				
146				
147				
148				
149				
150				
151				
152				
153				
154				
155				
156				



Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
118			
119			
120	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1908	
121	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1821	
122	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1670	
123			1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
124			
125			
126			
127			
128			
129			
130			
131			
132			
133			
134			
135			
136			
137			
138			
139			
140			
141			
142			
143			
144			
145			
146			
147			
148			
149			
150			
151			
152			
153			
154			
155			
156			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
118				
119				
120				
121				
122				
123	1437			
124				
125				
126				
127				
128				
129				
130				
131				
132				
133				
134				
135				
136				
137				
138				
139				
140				
141				
142				
143				
144				
145				
146				
147				
148				
149				
150				
151				
152				
153				
154				
155				
156				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
118	
119	
120	
121	
122	
123	
124	
125	
126	
127	
128	
129	
130	
131	
132	
133	
134	
135	
136	
137	
138	
139	
140	
141	
142	
143	
144	
145	
146	
147	
148	
149	
150	
151	
152	
153	
154	
155	
156	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
157	doi:10.1021/cg5005837	FOSTIS	976960	2014	1	R-3	7
158	doi:10.1039/C6CC03497G	UNIDAY	1472284	2016	InOF-9	R-3	8
159	doi:10.1021/jacs.6b05706	IWEWOY	1483220	2016	InPF-110	P-62c	6
160	doi:10.1021/jacs.6b05706	IWEWUE	1483221	2016	InPF-50	Pbcn	7
161	**	**	**	**	InPF-51	P21/n	7
162	doi:10.1002/cssc.201402206	NOHQEI	970484	2014	FJI-C1	R-3	7
163	doi:10.1039/C7TA02216F	SAVCAW	1537484	2017	1	C2/c	8
164	doi:10.1021/cm500700z	KUNSAP	1424891	2014	SMOF-5	lbca	7
165	doi:10.1021/cg501189n	YOTYEN	1049790	2014	Compound 4	Pbcn	7
166	doi:10.1039/C4TA00963K	PODGEW	952933	2014	437-MOF	P63/mcm	6
167	doi:10.1007/s12039-014-0676-y	LORQIU	966488	2014	1	P-1	7
168	doi:10.1016/j.inoche.2009.09.031	LOJWOY	1016074	2009	1	P21	8
169	doi:10.1039/C5CC08614K	PAFPUK	1431184	2016	PCN-99	Fm-3m	8
170	doi:10.1021/acsami.7b09227	LEKMEW	1554083	2017	MOF-In1	C2/c	6
171	doi:10.1021/acsami.7b09227	LEKMIA	1554084	2017	MOF-In2	R3	7
172	doi:10.1039/C5CE00430F	WUMFAN	1046864	2015	4	I-43d	7
173	doi:10.5517/ccdc.csd.cc1jr77	ALEJAE	1422969	2016	URMOF-4	P3121	6
174	doi:10.1002/ejic.200400591	FEJHOS	251132	2005	2	P21/c	6
175	doi:10.1016/j.ica.2007.04.007	KIGQUN	632872	2007	Compund 1	Pbca	7
176	doi:10.1016/j.ica.2007.04.007	KIGRAU	632873	2007	Compound 2	P-1	6
177	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.05.012	**	**	2008	MIL-60	C2/m	6
178	doi:10.1039/c1dt10683j	EXOFIH	821438	2011	1	P6222	8
179	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2001.05.006	UTULUR	794779	2011	MIL-117	Pnmm	6
180	doi:10.1016/j.inoche.2012.11.006	CEMJOV	928913	2013	1	P21/c	7
181	doi:10.1039/C7DT03705H	LEMUYA	1568434	2018	AUBM-1	P42/ncm	8
182	doi:10.1002/anie.200604306	RIDCEN	624028	2007	2	P-43n	6
183	doi:10.1039/b814155j	TONKEN	698649	2008	1	I41/acd	8
184	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.05.012	**	**	2008	MIL-119	P21/c	6
185	doi:10.1039/c2cc35068h	YAZFOW	890421	2012	InOF-1	I4122	6
186	doi:10.1039/C3TA11548H	HIHNUJ	928842	2013	InOF-2	P43212	8
187	doi:10.1039/c5ce01376c	MUQYEE	1039033	2015	InOF-12	P42/mmc	8
188	doi:10.1039/c5ce01376c	MURBEI	1039034	2015	InOF-13	P212121	8
189	doi:10.1021/jacs.6b01323	OTEGOL01	1043464	2016	MFM-300(In)	I4122	6
190	doi:10.1039/C5TA00986C	VUJLET	1045476	2015	InIII-MOF	Pnma	8
191	doi:10.1016/j.ica.2012.02.014	YAQNEL	808069	2012	2	P-1	6
192	doi:10.1016/j.ica.2012.02.014	YAQNIP	808070	2012	3	P2/c	8
193	doi:10.1016/j.ica.2012.02.014	YAQNOV	808071	2012	4	P21/c	6
194	doi:10.1021/acs.cgd.6b01031	EQUMLA	860713	2016	1	P42/mmc	8
195	doi:10.1021/acs.cgd.6b01031	EQUAH	860714	2016	2	Pbam	8

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
157	1	3D	In(NO3)3	30	0,1	H3btb	44	0,1		
158	1	3D	In(NO3)3	33	0,1	H3btb	44	0,1		
159	3	3D	In(NO3)3	99	0,33	H3btb	66	0,15		
160	1	2D	In(NO3)3	66	0,22	H3btb	33	0,075		
161	1	2D	InCl3	66	0,2	H3btb	66	0,15		
162	1	3D	In(NO3)3	120	0,4	H3tatb	264	0,6		
163	1	3D	In(NO3)3	3	0,01	H3cbidc	7.18	0,015		
164	1	3D	In(NO3)3	8.5	0,021	H3ttb	9.5	0,021	H2oxa	5.85
165	1	1D	InCl3	15,07	0,068	H3ptc	10	0,048		
166	4	3D	In(NO3)3	3610	12	H3bttb	2920	6		
167	1	2D	In(NO3)3	78	0,2	H3mbttb	57	0,1		
168	1	3D	InCl3	74	0,25	H3pptb	102	0,25		
169	1	3D	InCl3	20	0,1	H3dcta	5	0,1		
170	4	3D	In(NO3)3	120	0,4	H3tpo	41	0,1		
171	1	3D	In(NO3)3	600	2	H3tpo	21	0,05		
172	1	3D	In(NO3)3	18	0,06	H3tbppo	5	0,01		
173	3	3D	In(NO3)3	15	0,05	H3btbH3	10	0,01		
174	4	3D	InCl3	221	1	1,2,4,5-H4btec	218	1		
175	1	2D	InCl3	50	0,225	1,2,4,5-H4btec	100	0,39	2,2'-bipy	250
176	1	3D	InCl3	50	0,225	1,2,4,5-H4btec	100	0,39	1,10-phen	350
177	4	3D	In(NO3)3	600	1,52	1,2,4,5H4btec	100	0,39		
178	1	3D	InCl3	59	0,2	1,2,4,5H4btec	76	0,3		
179	4	3D	In	220	2	1,2,4,5H4btec	50	0,2		
180	4	3D	In(NO3)3	300	1	1,2,4,5H4btec	127	0,5		
181	1	3D	InCl3	185	0,85	1,2,4,5H4btec	530	2,1		
182	3	3D	In(NO3)3	22	0,065	3,3',5,5'-H4abtec	16	0,044		
183	1	3D	In(NO3)3	14	0,05	H4bptec	15	0,05		
184	4	3D	In(NO3)3	300	0,76	H4bptec	101	0,31		
185	4	3D	In(NO3)3	156	0,4	H4bptec	33	0,1		
186	1	3D	InCl3	22	0,1	H4bptec	33	0,1		
187	1	3D	InCl3	33	0,1	H4bptec	33	0,1		
188	1	3D	In(NO3)3	33	0,1	H4bptec	33	0,1		
189	4	3D	In(NO3)3	585	1,5	H4bptec	330	1		
190	1	3D	In(NO3)3	15	0,16	2,3',5,5'-H4bptec	5	0,15		
191	1	1D	InCl3	70	0,25	2,2',6,6'-H4ptec	82	0,25	2,2'-bipy	39
192	1	3D	InCl3	60	0,2	2,2',6,6'-H4ptec	65	0,2		
193	4	3D	InCl3	60	0,2	2,2',6,6'-H4ptec	65	0,2		
194	1	3D	In(NO3)3	40	0,1	H4ebdc	10	0,028		
195	1	3D	In(NO3)3	10	0,025	H4ebdc	5	0,015		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
157					1:1	120	72
158					1:1	120	96
159					1:0.5	150	4
160					1:0.4	130	24
161					1:0.75	150	24
162		Et4NCl	66	0.4	1:1.5	120	72
163		piperazine hexahydrate	5.83	0.03	1:0.1	100	144
164	0.065				1:1	115	72
165		pyridine	0.03	0.00004	1:0.75	180	48
166					1:0.5	120	120
167					1:0.5	115	120
168		NaOH	10	0.25	1:1	150	96
169					1:1	120	96
170					1:0.25	85	72
171					1:0.025	120	120
172					1:0.2	100	72
173					1:0.2	75	36
174		pyridine	0,3	3,7	1:1	160	85
175	1,82				1:1.5:7	160	120
176	1,76				1:1.5:7	140	72
177					1:0.4	210	24
178					1:1.3	105	57
179					1:0.1	210	24
180					1:0.5	140	120
181		2-metilimidazol	105	1,28	1:2.5	150	5
182					1:0.75	85	12
183					1:1	90	24
184					1:0.5	210	24
185					1:0.25	90	72
186					1:1	85	240
187					1:1	85	120
188					1:1	85	120
189					1:0.6	80	48
190					1:1	80	72
191	0,25				1:1:1	160	72
192		NaOH	20	0,5	1:1	160	96
193		NaOH	16	0,4	1:1	180	72
194					1:0.25	85	36
195					1:0.75	85	36

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
157	0	Teflon	23								
158	0	Teflon	25					DMF			
159	0	Teflon	23					DMF	2,5	HNO3	0,8
160	0	Teflon	23					DMF	2,5	HNO3	0,8
161	0	Teflon	23					DMF	2,5	HNO3	0,8
162	0	Vial	20								
163	0	Vial	20	Agua	6,5			DMF	0,5	HNO3	0,04
164	0	Vial	20			Etanol	3,25	DMF	2		
165	0	Teflon	0,4	Agua	0,25						
166	1	Teflon	30								
167	1	Teflon	15	Agua	0,5			DMF	2,5		
168	0	Teflon	30	Agua	8						
169	1	Vial	4			Etanol	0,2	DMF	1,8		
170	1	Teflon	20							HNO3	0,05
171	1	Teflon	20							HNO3	0,05
172	1	Vial	20	Agua	1					HNO3	0,2
173	0	Vial						DMF	1,5		
174	0	Teflon	30	Agua	6						
175	1	Teflon	23	Agua	10						
176	1	Teflon	23	Agua	8						
177	0	Teflon	23	Agua	5						
178	1	Teflon	23					DMF	0,3	HNO3	0,1
179	0	Teflon	23	Agua	5						
180	0	Teflon	23								
181	1	Vial	20					DMF	15		
182	0	Vial						DMF	1	HNO3	0,28
183	1							DMF	1	HNO3	0,05
184	0	Teflon	23	Agua	5						
185	0	Vial	25					DMF	5	HNO3	0,2
186	0	Vial	23					DMF	5	HNO3	0,2
187	0	Vial	23			Etanol	3			HNO3	0,1
188	0	Vial	23							HNO3	0,1
189	0	Glass Reactor	250					DMF	20	HNO3	1
190	1	Vial		Agua	0,5	Etanol	0,5	DMF	1	HNO3	0,005
191	0	Teflon	30	Agua	6	Etanol	2				
192	0	Teflon	30	Agua	8						
193	0	Teflon	30	Agua	8						
194	0	Vial						DMF	1	HNO3	0,1
195	0	Vial						DMF	1	HNO3	0,2

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
157									
158									
159									
160									
161									
162									
163									
164									
165									
166									
167									
168									
169									
170							Acetonitrilo	2	
171							Acetonitrilo	6	
172									
173									
174									
175									
176									
177									
178									
179									
180									
181									
182							Acetonitrilo	0,5	
183							Acetonitrilo	0,5	
184									
185							Acetonitrilo	5	
186							Acetonitrilo	5	
187									
188									
189							Acetonitrilo	10	
190									
191									
192									
193									
194									
195									



Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
157						DEF	10						
158										DMA			
159													
160													
161													
162						DEF	6						
163													
164													
165													
166													
167													
168													
169													
170													
171													
172										DMA	1		
173													
174													
175													
176													
177													
178										DMA	3		
179													
180													
181													
182													
183													
184													
185													
186													
187										DMA			
188						DEF	5						
189													
190													
191													
192													
193													
194												DMSO	1
195													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
157						
158						
159						
160						
161						
162						
163						
164						
165						
166						
167						
168						
169						
170						
171						
172						
173			NMP	0,5		
174						
175						
176						
177						
178						
179						
180						
181						
182						
183						
184						
185						
186						
187						
188						
189						
190						
191						
192						
193						
194						
195						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
157						
158						
159						
160						
161						
162						
163						
164						
165						
166						
167						
168						
169						
170						
171						
172						
173						
174						
175						
176						
177						
178						
179						
180						
181						
182						
183						
184						
185						
186						
187						
188						
189						
190						
191						
192						
193						
194						
195						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
157							
158							
159							
160							
161							
162							
163							
164							
165							
166			NMF	30			
167							
168							
169							
170							
171							
172							
173							
174							
175							
176							
177							
178							
179							
180							
181							
182							
183							
184							
185							
186							
187							
188							
189							
190							
191							
192							
193							
194							
195							

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
157								
158								
159								
160								
161								
162								
163								
164								
165								
166								
167								
168								
169								
170								
171								
172								
173								
174								
175								
176								
177								
178								
179								
180								
181								
182								
183								
184								
185								
186								
187								
188						DABCO	0.01	
189								
190								
191								
192								
193								
194								
195								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
157									
158									
159									
160									
161									
162									
163									
164									
165									
166									
167									
168									
169									
170									
171									
172									
173									
174									
175									
176									
177									
178									
179									
180									
181									
182									
183									
184									
185									
186									
187									
188									
189									
190									
191									
192									
193									
194									
195									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
157				
158				
159				
160				
161				
162				
163				
164				
165				
166				
167				
168				
169				
170				
171				
172				
173				
174				
175				
176				
177				
178				
179				
180				
181				
182				
183				
184				
185				
186				
187				
188				
189				
190				
191				
192				
193				
194				
195				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
157			
158			
159			
160			
161			
162			
163			
164			
165			
166			
167			
168			
169			
170			
171			
172			
173			
174			
175			
176			
177			
178			
179			
180			
181			
182			
183			
184			
185			
186			
187			
188			
189			
190			
191			
192			
193			
194			
195			



Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
157				
158				
159				
160				
161				
162				
163				
164				
165				
166				
167				
168				
169				
170				
171				
172				
173				
174				
175				
176				
177				
178				
179				
180				1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
181				
182				
183				
184				
185				
186				
187				
188				
189				
190				
191				
192				
193				
194				
195				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
157	
158	
159	
160	
161	
162	
163	
164	
165	
166	
167	
168	
169	
170	
171	
172	
173	
174	
175	
176	
177	
178	
179	
180	1051
181	
182	
183	
184	
185	
186	
187	
188	
189	
190	
191	
192	
193	
194	
195	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
196	doi:10.1021/acs.cgd.6b01031	EQUNEL	860715	2016	3	Pm-3n	6
197	doi:10.1021/acs.cgd.6b01031	EQUINIP	860716	2016	4	R32	8
198	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.017	NUFYIX	717450	2009	MIL-122	P21/c	6
199	doi:10.1039/c1fd00006c	ITUVEZ	799919	2011	NOTT-210	P42/mmc	8
200	doi:10.1039/c1fd00006c	ITUVID	799920	2011	NOTT-211	P42/mmc	8
201	doi:10.1039/c1fd00006c	ITUVOJ	799921	2011	NOTT-212	I41/acd	8
202	doi:10.1038/nchem.333	HUCBEN	712920	2009	NOTT-200	C2/m	7
203	doi:10.1038/nchem.333	HUCBAJ	712921	2009	NOTT-201	C2/c	8
204	doi:10.1021/ja906041f	LURRUM	740938	2010	ROD-7	Cmmm	6
205	doi:10.1021/ic200967b	CAJVUG	799388	2011	NOTT-206	P41	8
206	doi:10.1021/ic200967b	CAJWAN	799389	2011	NOTT-207	P21/n	8
207	doi:10.1039/c5cc09461e	ZUYHIM	982263	2016	1	C2/c	8
208	doi:10.1039/C5CC09461E	SAFZIL	1435243	2016	Complex 1	I2/c	7
209	doi:10.1021/ic200967b	CAJWER	799390	2011	NOTT-208	C2/m	7
210	doi:10.1021/ic200967b	CAJWIV	799391	2011	NOTT-209	C2/m	7
211	doi:10.1039/c1fd00006c	ITUVUP	799922	2011	NOTT-213	P42/mmc	8
212	doi:10.1038/nmat3343	NEDLOZ	850840	2012	NOTT-202	Pban	8
213	doi:10.1002/adma.201605637	WASQEP	1493032	2017	In-MOF	C2/c	8
214	doi:10.1039/C3CC43383H	BIDPAH	918529	2013	1	R-3c	8
215	doi:10.1021/cg400913f	DILHUD	943574	2008	1	P21/c	8
216	doi:10.1021/cg400913f	DILJAL	943575	2008	2	P21	8
217	doi:10.1039/C3CC43801E	SICZOV	936187	2013	ocMOM-1	R3	6
218	doi:10.1039/C6CE00465B	ULUNIA	1410541	2016	NNU-32	P42/mmc	8
219	doi:10.1021/ic1019229	OXALUV	793868	2011	6	C2/c	6
220	doi:10.1016/j.ica.2016.01.014	XAJSEJ	1415547	2016	1	P212121	8
221	doi:10.1002/anie.201605802	IYESOW	1485691	2016	In-In(TBP)-MOF	C2/c	8
222	doi:10.1016/j.ccllet.2015.12.034	ATURIS	1420068	2016	BUT-21	P212121	8
223	doi:10.1016/j.poly.2016.06.029	UQERIT	1472662	2016	InMOF-1	P-1	8
224	doi:10.1016/j.poly.2016.06.029	UQEROZ	1472663	2016	InMOF-2	P-1	8
225	doi:10.1038/s41467-017-02256-y	LEPSOR	1560234	2017	1	Cccm	8
226	doi:10.1038/s41467-017-02256-y	LEPTAE	1560204	2017	2	P-1	8
227	doi:10.1039/C4CC03729D	XOMHIS	1000072	2014	JLiu5	Fdd2	6
228	doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.010	XOCROY	929715	2013	MIL-116	C2/c	6
229	doi:10.1039/c3ce41090k	COKROL	943643	2013	MMPF-7	C2/c	8
230	doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00221	OTABES	1438647	2016	In-PMOF	Cmmm	6
231	doi:10.1039/c2cc32347h	RAYMIP	851215	2012	JUC-101	P-62c	6
232	doi:10.1039/c3ce41090k	COKRUR	943644	2013	MMPF-8	Cc	8
233	doi:10.1039/C6DT03651A	IZIGUV	1491888	2016	NUPF-3	P21/c	8
234	doi:10.1021/acs.cgd.6b01864	WAWKUD	1520657	2017	JUC-138	C2/c	8

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
196	3	3D	In(NO3)3	40	0,1	H4ebdc	10	0,028		
197	1	3D	In(NO3)3	40	0,1	H4ebdc	10	0,028		
198	4	3D	In(NO3)3	339	0,9	H4ntc	135	0,4		
199	1	3D	In(NO3)3	11	0,037	H4ttc	15	0,037		
200	1	3D	In(NO3)3	10	0,035	H4dmttc	15	0,035		
201	1	3D	In(NO3)3	7	0,024	H4tfttc	15	0,024		
202	1	3D	In(NO3)3	14	0,05	H4qptec	15	0,05		
203	1	3D	In(NO3)3	14	0,05	H4qptec	15	0,05		
204	4	3D	In(NO3)3	12	0,03	H4tbapy	10	0,015		
205	1	3D	In(NO3)3	89	0,29	H4qqtec	150	0,29		
206	1	3D	In(NO3)3	89	0,29	H4qqtec	150	0,29		
207	1	3D	InCl3	29	0,1	H4tcpbd	66	0,1		
208	1	3D	InCl3	29	0,1	H4tcpbd	66	0,1		
209	1	3D	In(NO3)3	81	0,27	H4dphddip	15	0,27		
210	1	3D	In(NO3)3	81	0,27	H4dphddip	15	0,27		
211	1	3D	In(NO3)3	10	0,033	H4ndbdc	15	0,033		
212	1	3D	In(NO3)3	14	0,05	H4btepc	40	0,05		
213	1	3D	InCl3	4	0,018	H4tcpe	8	0,009		
214	1	3D	InCl3	45	0,157	H4bcbaip	40	0,089		
215	1	2D	In(NO3)3	1,6	0,004	3,3'-H4bcbaip	4	0,01		
216	1	2D	In(NO3)3	6,7	0,018	3,3'-H4bcbaip	8	0,02		
217	3	3D	In(NO3)3	10	0,03	H4ttbbp	10	0,01		
218	1	3D	In(NO3)3	6,7	0,018	H4aedip	10	0,018		
219	4	3D	In(NO3)3	76	0,2	H4tcpom	6	0,1		
220	1	3D	In(NO3)3	15	0,05	H4dcpdc	12	0,03		
221	1	3D	In(NO3)3	22	0,07	H4tcpp	2,8	0,003		
222	1	3D	In(NO3)3	10	0,03	H4bcpia	8	0,017		
223	1	3D	In(NO3)3	25	0,08	H4dboi	21	0,05		
224	1	3D	In(NO3)3	25	0,08	H4dbmboi	23	0,05		
225	1	3D	In(NO3)3	20	0,052	H4ttftb	13	0,034		
226	1	3D	In(NO3)3	20	0,052	H4ttftb	13	0,034		
227	2	3D	In(NO3)3	15	0,05	H5tpc	4,5	0,01		
228	4	3D	In(NO3)3	200	0,5	H6bhc	100	0,3		
229	1	3D	In(NO3)3	6	0,02	H6tcpp	5	0,006		
230	4	3D	In(NO3)3	112	0,378	H6tcpp	15	0,019		
231	3	3D	In(NO3)3	20	0,06	H6tdcpb	10	0,001		
232	1	3D	In(NO3)3	5	0,016	H6tcbpp	1	0,0009		
233	1	3D	In(NO3)3	20	0,05	H6ttctb	13	0,1		
234	1	3D	In(NO3)3	20	0,0667	H8tiapy	10	0,0058		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
196					1:0.25	85	36
197					1:0.25	85	36
198					1:0.5	210	24
199					1:1	90	24
200					1:1	90	24
201					1:1	90	24
202		piperazine	15	0,18	1:1	90	24
203		piperazine	15	0,18	1:1	90	24
204					1:0.5	85	12
205					1:1	90	24
206					1:1	90	24
207					1:1	120	72
208					1:1	120	72
209		piperazine	15	1.8	1:1	90	24
210		piperazine	15	1.8	1:1	90	24
211					1:1	90	24
212					1:1	90	24
213					1:0.5	85	48
214					1:0.5	95	72
215					1:2.5	110	120
216					1:1	85	120
217					1:0.3	130	96
218					1:1	65	120
219					1:0.5	90	96
220					1:0.75	160	96
221					1:0.05	120	72
222					1:0.6	100	120
223					1:0.75	120	64
224					1:0.75	120	64
225					1:0.75	120	72
226					1:0.75	60	72
227					1:0.2	85	72
228					1:0.75	210	24
229					1:0.3	85	48
230					1:0.5	120	48
231					1:0.01	85	48
232					1:0.05	85	48
233					1:2	120	72
234					1:0.008	120	72

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
196	0	Vial	23	Agua	5			DMF	1	HNO3	0,2
197	0	Vial								HNO3	0,2
198	0	Teflon									
199	0						2	DMF	0.01	HNO3	
200	0						2	DMF	0.01	HNO3	
201	0						2	DMF	0.01	HNO3	
202	1						2	DMF	0.01	HNO3	
203	1						2	DMF	0.01	HNO3	
204	0	Vial	12	Agua	1			DMF	2		
205	0							DMF	10	HNO3	0.05
206	0							DMF	10	HNO3	0.05
207	0	Teflon	25					DMF	10		
208	0	Teflon	25					DMF	10		
209	0							DMF	10	HNO3	0.05
210	0							DMF	10	HNO3	0.05
211	0							DMF	2	HNO3	0,05
212	0							DMF	2	HNO3	0.05
213	0	Vial	4				0.5	DMF	2		
214	1	Vial	20				0,5				
215	0	Vial	20					DMF	1		
216	0	Vial	20	Agua	0.5	Etanol	0,5	DMF	1.2	HNO3	0.15
217	0	Pyrex tube						DMF	1		
218	0	Vial	20	Agua	0,2			DMF	1,4		
219	0	Teflon	23								
220	1	Teflon	25	Agua	2			DMF	10		
221	1			Agua	0.05			DMF	0.5		
222	0	Vial	5								
223	0	Teflon	15	Agua	1	Etanol	0,5	DMF	4	HNO3	0,5
224	0	Teflon	15	Agua	1			DMF	4	HNO3	0,5
225	0			Agua	0,5						
226	0			Agua	0,5						
227	0	Vial									
228	0	Teflon	23	Agua	5						
229	0	Vial						DMF	1	HNO3	0,005
230	0	Reactor		Agua	0,0756			DMF	0,724		
231	1	Vessel	20					DMF	1	HNO3	0.05
232	0	Pyrex tube		Agua	0,1			DMF	0,5		
233	1	Teflon		Agua	0,5			DMF	2		
234	0	Teflon	15					DMF	5		

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethylene glycol	ml Ethylene glycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
196							Acetonitrilo	1	
197							Acetonitrilo	1	
198									
199							Acetonitrilo	1	
200							Acetonitrilo	1	
201							Acetonitrilo	1	
202							Acetonitrilo	1	
203							Acetonitrilo	1	
204									
205							Acetonitrilo	5	
206							Acetonitrilo	5	
207									
208									
209							Acetonitrilo	5	
210							Acetonitrilo	5	
211							Acetonitrilo	1	
212							Acetonitrilo	1	
213									
214									
215									
216									
217									
218									
219									
220									
221									
222									
223									
224									
225									
226									
227									
228									
229							Acetonitrilo	1	
230									
231									Metanol
232									Metanol
233	Ácido fórmico	0,2							
234									

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
196													
197										DMA	1		
198													
199													
200													
201													
202													
203													
204		HCl	0.11										
205													
206													
207		HCl	0,1										
208		HCl	0.1										
209													
210													
211													
212													
213		HCl	0.01										
214						DEF	2						
215													
216													
217													
218													
219										DMA	10		
220													
221						DEF	0.25						
222										DMA	1.5		
223													
224													
225								Ácido Acético	0,4				
226								Ácido Acético	0,4				
227													
228													
229													
230													
231	1											DMSO	2
232	0,25	HCl	0,005										
233													
234		HCl	0,3										



Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
196						
197						
198						
199						
200						
201						
202						
203						
204						
205						
206						
207						
208						
209						
210						
211						
212						
213						
214						
215	HBF4	0,1				
216						
217						
218						
219						
220						
221						
222	HBF4	0,05				
223						
224						
225						
226						
227	HBF4	0,2				
228						
229						
230						
231						
232						
233						
234						

Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
196						
197						
198						
199						
200						
201						
202						
203						
204						
205						
206						
207						
208						
209						
210						
211						
212						
213						
214						
215						
216						
217						
218						
219						
220						
221						
222						
223						
224						
225						
226						
227						
228						
229						
230						
231						
232						
233						
234						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
196							
197							
198							
199							
200							
201							
202							
203							
204					1,4-dioxane	1	
205							
206							
207							
208							
209							
210							
211							
212							
213							
214							
215							
216							
217							
218							
219							
220							
221							
222							
223							
224							
225							
226							
227			NMF	2			
228							
229							
230							
231							
232							
233							
234							

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
196								
197								
198								
199								
200								
201								
202								
203								
204								
205								
206								
207								
208								
209								
210								
211								
212								
213								
214								
215								
216								
217								
218								
219								
220								
221								
222								
223								
224								
225								
226								
227								
228								
229								
230								
231								
232								
233								
234								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
196									
197									
198									
199									
200									
201									
202									
203									
204									
205									
206									
207									
208									
209									
210									
211									
212									
213									
214									
215									
216									
217									
218									
219									
220									
221									
222									
223									
224									
225									
226									
227									
228									
229									
230									
231									
232									
233									
234									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
196				
197				
198				
199				
200				
201				
202				
203				
204				
205				
206				
207				
208				
209				
210				
211				
212				
213				
214				
215				
216				
217				
218				
219				
220				
221				
222				
223				
224				
225				
226				
227				
228				
229				
230				
231				
232				
233				
234				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
196			
197			
198			
199			
200			
201			
202			
203			
204			
205			
206			
207			
208			
209			
210			
211			
212			
213			
214			
215			
216			
217			
218			
219			
220			
221			
222			
223			
224			
225			
226			
227			
228			
229			
230			
231			
232			
233			
234			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
196				
197				
198				
199				
200				
201				
202				
203				
204				
205				
206				
207				
208				
209				
210				
211				
212				
213				
214				
215				
216				
217				
218				
219				
220				
221				
222				
223				
224				
225				
226				
227				
228				
229				
230				
231				
232				
233				
234				



Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
196	
197	
198	
199	
200	
201	
202	
203	
204	
205	
206	
207	
208	
209	
210	
211	
212	
213	
214	
215	
216	
217	
218	
219	
220	
221	
222	
223	
224	
225	
226	
227	
228	
229	
230	
231	
232	
233	
234	

Número	DOI	Ref. CCDC	Número CCDC	Año de publicación	Nombre del MOF	Grupo espacial	NC del In
235	doi:10.1002/chem.201200137	FAYKOH	840568	2012	6	I-4	8
236	doi:10.1021/ic302583a	DEYMOL	908192	2013	6	P2221	8
237	doi:10.1039/c3ta01118f	REYJEM	909699	2013	-	P2221	8
238	doi:10.1021/ja5092672	UQOLUJ	1007272	2014	UNLPF-10	Pnnm	8
239	doi:10.1039/C7FD00085E	JAXSOT	1534624	2017	In(OH)(csa)	P21/c	6
240	doi:10.1039/C7FD00085E	JAXSIN	1534623	2017	In(OH)(pdg)	P-1	6
241	doi:10.1021/cm071079a	CIXDUJ	681335	2008	InPF-11a	Fddd	6
242	doi:10.1021/jacs.5b02313	HUGLIG	1051398	2015	InPF-11b	C2/c	6
243	doi:10.1039/C4RA13924K	TOZDOD	1023844	2015	InPF-12	C2/c	7
244	doi:10.1039/C4RA13924K	TOZDUJ	1023845	2015	InPF-13	C2/c	7
245	doi:10.1039/C4RA13924K	TOZFAR	1023846	2015	InPF-14	C2/c	7
246	doi:10.1039/C4RA13924K	TOZFEV	1026919	2015	InPF-15	P2/n	7
247	doi:10.1002/anie.200801838	NODKUN	671556	2008	ALF-3	Cc	8
248	10.1039/c0cc01031f	MAFDII	1048263	2010	JUC-77	Fddd	6
249	10.1002/anie.201101957	IYUJAO	813744	2011	CPM-14	R32	6
250	doi:10.1039/c0cc04095a	EHODOV	778838	2011	Compound 1	Fddd	6
251	doi:10.1021/ic501492c	**	**	2014	In-MOF 2	Fddd	6
252	doi:10.1039/C3CE41123K	OFAJUC	944511	2013	InPF-9	Pnn2	7
253	doi:10.1039/C3CE41123K	OFAKAJ	944512	2013	InPF-10	Pnn2	7
254	**	**	**	**	InPF-22	Ima2	7
255	**	**	**	**	InPF-23	C2/c	6
256	doi:10.1002/chem.201504576	ESICUG	1424083	2016	InPF-16	P-1	6
257	doi:10.1002/chem.201504576	ESIDAN	1424084	2016	InPF-17	P-1	7
258	doi:10.1002/chem.201504576	ESIDER	1424085	2016	InPF-18	C2/c	6
259	doi:10.1002/chem.201504576	ESEMA	1424055	2016	InPF-19	P21/n	8
260	doi:10.1002/chem.201504576	ESIDOB	1424185	2016	InPF-20	P21/n	6
261	doi:10.1002/chem.201504576	ESIDIV	1424026	2016	InPF-21a	P-1	8
262	**	**	**	2016	InPF-21b	P-1	8
263	doi:10.1039/c1ce05751k	ICALOP	786180	2011	-	Pnma	8
264	DOI:10.1016/j.poly.2017.05.061	PASZAN	1444238	2017	1	P-1	7
265	10.1002/chem.201200137	FAYKIB	840567	2012	1	Cmc21	8
266	doi:10.1039/C4QI00047A	ZOGBAA	993510	2014	4	P41212	8
267	doi:10.1039/C5CE00078E	FUDGOC	1032694	2015	6	Pnma	8

Número	UCS	Red	Sal de In	mg de In	mmol In	MOP 1	mg MOP 1	mmol MOP 1	MOP 2	mg MOP 2
235	1	3D	InCl3	15	0,05	H8tedcomm	20	0,025		
236	1	3D	InCl3	15	0,05	H8tedcomm	20	0,025		
237	1	3D	In(NO3)3	38,2	0,1	H8tedcomm	15,8	0,02		
238	1	3D	In(NO3)3	75	0,25	H10tbcppp	8	0,005		
239	4	3D	In(NO3)3	390	1	H2csa	237	1		
240	4	3D	In(NO3)3	390	1	H2pdg	140	0,5		
241	4	2D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	200	0,51		
242	4	3D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	134	0,342		
243	1	1D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	201	0,513	1,10-phen	68
244	1	1D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	201	0,513	2,2'-bipy	47
245	1	3D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	201	0,513	4,4'-bipy	24
246	4	3D	In(OAc)3	100	0,342	H2hfipbb	132	0,336	4,4'-bipy	48
247	1	3D	In(NO3)3	91	0,3	4,4'-H2obb	113	0,45		
248	4	3D	In(NO3)3	10	0,03	4,4'-H2obb	43	0,17		
249	3	3D	In(NO3)3	200	0,66	4,4'-H2obb	250	0,96		
250	4	3D	In(NO3)3	190	0,5	4,4'-H2obb	129	0,5		
251	4	3D	InCl3	50	0,17	4,4'-H2obb	50	0,2	1,4H2bdc	10
252	1	2D	In(OAc)3	100	0,342	H2dpmda	132	0,342	1,10-phen	68
253	1	2D	In(OAc)3	100	0,342	H2dpmda	132	0,342	2,2'-bipy	47
254	4	3D	In(NO3)3	100	0,332	H2dpmda	85	0,332		
255	4	3D	In(OAc)3	100	0,342	H2dpmda	92	0,343	4,4'-bipy	48
256	5	3D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	89	0,256		
257	1	2D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	2,2'-bipy	47
258	4	3D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	4,4'-bipy	48
259	1	3D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	4,4'-bipy	48
260	4	3D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	1,7-phen	61
261	1	2D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	1,10-phen	61
262	1	3D	In(OAc)3	100	0,342	H3popha	119	0,343	1,10-phen	61
263	1	3D	In(NO3)3	25	0,04	H4mdip	5	0,015		
264	4	3D	InCl3	22	0,1	H4oa	18	0,05	4,4'-bipy	8
265	1	3D	InCl3	15	0,05	H4dbip	18	0,05		
266	1	3D	In(NO3)3	20	0,06	H4dbip	10	0,03		
267	1	3D	In(NO3)3	40	0,1	H4odip	35	0,1		

Número	mmol MOP 2	Otros reactivos	mg Otros reactivos	mmol Otros reactivos	Estequiometría	Temperatura °C	Tiempo h
235					1:0.5	120	72
236					1:0.5	120	72
237					1:0.2	160	24
238					1:0.02	80	72
239					1:1	100	12
240					1:0.5	100	12
241					1:1.75	170	72
242					1:1	160	72
243	0,342				1:1.75:1	170	18
244	0,342				1:1.75:1	170	72
245	0,171				1:1.75:0.5	170	72
246	0,342				1:1:1	200	72
247					1:1.25	120	96
248					1:0.6	85	72
249					1:1.5	120	120
250	0,5	diisopropylammonium bromid	160	0,5	1:1	120	48
251	0,06				1:1.5:0.6	100	96
252	0,342				1:1:1	200	72
253	0,342				1:1:1	180	72
254					1:1	180	96
255	0,342				1:1:1	200	120
256					1:0.75	170	72
257	0,343				1:1:1	150	24
258	0,342				1:1:1	180	18
259	0,342				1:1:1	165	18
260	0,343				1:1:1	175	48
261	0,343				1:1:1	160	72
262	0,343				1:1:1	160	72
263					1:0.2	120	12
264	0.05				1:0.5:0.5	160	72
265					1:1	120	72
266					1:0.5	85	12
267					1:1	80	12

Número	Agitación	Recipiente	Tamaño de recipiente ml	Agua	ml Agua	Etanol	ml Etanol	DMF	ml DMF	Ácido nítrico	ml Acido nítrico
235	0	Telon	23								
236	0	Telon	23					DMF	4		
237	0	Teflon	25					DMF	6		
238	0	Vial						DMF			
239	0	Teflon	40	Agua	3			DMF	2		
240	0	Teflon	40	Agua	3			DMF	2		
241	0	Teflon	23	Agua	10	Etanol	3				
242	1	Teflon	23	Agua	6						
243	1	Teflon	23	Agua	8						
244	1	Teflon	23	Agua	8						
245	1	Teflon	23	Agua	8						
246	1	Teflon	23	Agua	6						
247	0	Vial	20								
248	1	Glass bottle						DMF	7	HNO3	0.55
249	0	Vial	20	Agua	0,5			DMF	3,8	HNO3	0,06
250	1	Vial						DMF	6		
251	0	Teflon	23			Etanol	2	DMF	2		
252	0	Teflon	23	Agua	6						
253	0	Teflon	23	Agua	5	Etanol	1				
254	1	Teflon	23	Agua	8						
255	1	Teflon	23	Agua	6						
256	1	Teflon	23	Agua	6						
257	1	Teflon	23	Agua	12						
258	1	Teflon	23	Agua	10						
259	1	Teflon	23	Agua	5	Etanol	6				
260	1	Teflon	23	Agua	10						
261	1	Teflon	23	Agua	8						
262	1	Teflon	23	Agua	8						
263	1	Pyrex tube						DMF	0,4		
264	1	Teflon	23	Agua	6						
265	0	Teflon	23								
266	1	Vial	20					DMF	1	HNO3	0,5
267		Vial	20					DMF	4		

Número	Ácido fórmico	ml Ácido Fórmico	Ethyleneglycol	ml Ethyleneglycol	2-propanol	ml 2-propanol	Acetonitrilo	ml Acetonitrilo	Metanol
235									
236									
237									
238									
239									
240									
241									
242			Ethyleneglycol	6					
243									
244									
245									
246									
247									
248									
249									
250									
251									
252									
253									
254									
255									
256									
257									
258									
259									
260									
261									
262									
263									
264									
265									
266									
267							Acetonitrilo	1	

Número	ml Metanol	HCl	ml HCl	HF	ml HF	DEF	ml DEF	Ácido Acético	ml Ácido Acético	DMA	ml DMA	DMSO	ml DMSO
235		HCl	0,005							DMA	4		
236													
237		HCl	0,015										
238								Ácido Acético	0,2				
239													
240													
241													
242													
243													
244													
245													
246													
247													
248													
249													
250													
251													
252													
253													
254													
255													
256													
257													
258													
259													
260													
261													
262													
263		HCl	0,2										
264													
265		HCl	0,05							DMA	4		
266													
267													

Número	HBF4	ml HBF4	NMP	ml NMP	2-(2-aminoethylamino)ethanol	ml 2-(2-aminoethylamino)ethanol
235						
236						
237						
238						
239						
240						
241						
242						
243						
244						
245						
246						
247						
248						
249						
250						
251						
252						
253						
254						
255						
256						
257						
258						
259						
260						
261						
262						
263						
264						
265						
266						
267						



Número	3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	mg 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole	tetramethylurea	mg tetramethylurea	Dibutylformamide	ml Dibutylformamide
235						
236						
237						
238						
239						
240						
241						
242						
243						
244						
245						
246						
247						
248						
249						
250						
251						
252						
253						
254						
255						
256						
257						
258						
259						
260						
261						
262						
263						
264						
265						
266						
267						

Número	Dimethylpropyleneurea	ml Dimethylpropyleneurea	NMF	ml NMF	1,4-dioxane	ml 1,4-dioxane	Triethanolamine
235							
236							
237							
238							
239							
240							
241							
242							
243							
244							
245							
246							
247							
248							
249							
250							
251							
252							
253							
254							
255							
256							
257							
258							
259							
260							
261							
262							
263							
264							
265							
266							
267							

Número	ml Triethanolamine	Tolueno	ml Tolueno	Triethylamine	ml Trietilamina	DABCO	mg DABCO	Choline Chloride
235								
236								
237								
238								
239								
240								
241								
242								
243								
244								
245								
246								
247						DABCO	60	
248								
249								
250								
251								
252								
253								
254								
255								
256								
257								
258								
259								
260								
261								
262								
263								
264								
265								
266								
267								

Número	mg Choline Chloride	Urea	mg Urea	2-Picoline	ml 2-Picoline	NH3	mg NH3	DMI	ml DMI
235									
236									
237									
238									
239									
240									
241									
242									
243									
244									
245									
246									
247									
248									
249									
250									
251									
252									
253									
254									
255									
256									
257									
258									
259									
260									
261									
262									
263									
264									
265									
266									
267									

Número	1,2-diaminociclohexano	ml 1,2-diaminociclohexano	4,4'-Trimethylenedipiperidine	ml 4,4'-Trimethylenedipiperidine
235				
236				
237				
238				
239				
240				
241				
242				
243				
244				
245				
246				
247				
248				
249				
250				
251				
252				
253				
254				
255				
256				
257				
258				
259				
260				
261				
262				
263				
264				
265				
266				
267				

Número	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	mg 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
235			
236			
237			
238			
239			
240			
241			
242			
243			
244			
245			
246			
247	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	1480	
248			
249			
250			
251			
252			
253			
254			
255			
256			
257			
258			
259			
260			
261			
262			
263			
264			
265			
266			
267			

Número	mg 1- butyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2-methyl-1-butanol	ml 2-methyl-1- butanol	1-ethyl-3-methylimidazolium bromide
235				
236				
237				
238				
239				
240				
241				
242				
243				
244				
245				
246				
247				
248		2-methyl-1-butanol	2	
249				
250				
251				
252				
253				
254				
255				
256				
257				
258				
259				
260				
261				
262				
263				
264				
265				
266				
267				

Número	mg 1-ethyl-3- methylimidazolium bromide
235	
236	
237	
238	
239	
240	
241	
242	
243	
244	
245	
246	
247	
248	
249	
250	
251	
252	
253	
254	
255	
256	
257	
258	
259	
260	
261	
262	
263	
264	
265	
266	
267	



## Anexo Final 2

### Artículos y publicaciones en relación con esta memoria y con el desarrollo de la investigación doctoral.

#### Publicaciones:

- Reinares-Fisac, D., Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A., Gándara, F. (2016). A mesoporous indium metal–organic framework: remarkable advances in catalytic activity for strecker reaction of ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 138(29), 9089-9092. DOI: 10.1021/jacs.6b05706.
- Aguirre-Díaz, L. M., Reinares-Fisac, D., Iglesias, M., Gutierrez-Puebla, E., Gandara, F., Snejko, N., Monge, M. Á. (2017). Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 335, 1-27. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.003.
- Reinares-Fisac, D., Aguirre-Díaz, L. M., Iglesias, M., Gutiérrez-Puebla, E., Gándara, F., Monge, M. Á. (2019). Anionic and neutral 2D indium metal–organic frameworks as catalysts for the Ugi one-pot multicomponent reaction. *Dalton Transactions*, 48(9), 2988-2995. DOI: 10.1039/C8DT04977G.

#### Patente:

- Solicitud número P201630937, referente a “*Materiales metalorgánicos micro- y mesoporosos basados en elementos del grupo 13, síntesis y uso como catalizadores heterogéneos*”, a nombre del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.  
Autores de la patente: Felipe Gándara Barragán, Daniel Reinares Fisac, María Ángeles Monge Bravo, Natalia Snejko Shalneva, Enrique Gutiérrez Puebla, Marta Iglesias Hernández, Lina María Aguirre Díaz.

Otras publicaciones relacionadas con la formación doctoral:

- Chiodini, S., Reinares-Fisac, D., Espinosa, F. M., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, A., Gándara, F., Garcia, R. (2017). Angstrom-resolved metal-organic framework-liquid interfaces. Scientific reports, 7(1), 1-6.

# A Mesoporous Indium Metal–Organic Framework: Remarkable Advances in Catalytic Activity for Strecker Reaction of Ketones

Daniel Reinares-Fisac, Lina María Aguirre-Díaz, Marta Iglesias, Natalia Snejko, Enrique Gutiérrez-Puebla, M. Ángeles Monge,\* and Felipe Gándara\*

Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales–Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco 28049, Madrid, Spain

## Supporting Information

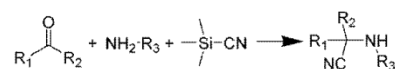
**ABSTRACT:** With the aim of developing new highly porous, heterogeneous Lewis acid catalysts for multi-component reactions, a new mesoporous metal–organic framework, InPF-110 ( $[\text{In}_3\text{O}(\text{btb})_2(\text{HCOO})(\text{L})]$ , ( $\text{H}_3\text{btb}$  = 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene acid,  $\text{L}$  = methanol, water, or ethanol), has been prepared with indium as the metal center. It exhibits a Langmuir surface area of  $1470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , and its structure consists of hexagonal pores with a 2.8 nm aperture, which allows the diffusion of multiple substrates. This material presents a large density of active metal sites resulting in outstanding catalytic activity in the formation of substituted  $\alpha$ -aminonitriles through the one-pot Strecker reaction of ketones. In this respect, InPF-110 stands out compared to other catalysts for this reaction due to the small catalyst loadings required, and without the need for heat or solvents. Furthermore, X-ray single crystal diffraction studies clearly show the framework–substrate interaction through coordination to the accessible indium sites.

The development of new heterogeneous Lewis acid catalysts is important because a large number of organic transformations of interest require the use of such species.<sup>1</sup> Heterogeneous catalysts offer clear advantages regarding their reuse and recyclability. However, they typically display lower activity than their homogeneous counterparts.<sup>2</sup> Porous solids are used to enhance the number of active sites accessible to the substrates. This is the case of metal–organic frameworks, MOFs, a class of materials constructed by the joining of metal clusters, denoted secondary building units (SBUs), through organic linkers, to produce crystalline solids with potential porosity.<sup>3</sup> MOFs have been synthesized with a plethora of metal elements. This fact, along with the high surface area values that they might exhibit, makes MOFs very promising heterogeneous Lewis acid catalysts. In particular, MOFs constructed with group 13 elements have been proven to be very efficient Lewis acid catalysts in various organic transformations.<sup>4</sup> Recently, we reported the catalytic activity of a series of isostructural MOFs in the Strecker multicomponent reaction (MCR), which was carried out in one pot, finding that the solids activity can be tuned to address the different steps involved in the reaction and, therefore, to obtain the desired product.<sup>5</sup> Thus, although one-pot MCRs offer advantages in atom economy, process simplification, purification steps, and waste reduction, they require the use of

highly active and selective catalysts to avoid the formation of byproducts as a result of side reactions. Furthermore, the presence of sufficiently large pore and aperture dimensions to allow the diffusion of the involved molecules is a main goal in the design of a new catalyst.

The Strecker<sup>6</sup> reaction is used to prepare  $\alpha$ -aminonitriles with the combination of a carbonyl, an amine, and a cyano derivative (Scheme 1).

## Scheme 1. 3C Strecker Type Reaction



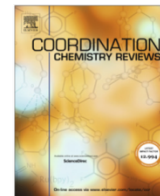
This approach offers high atom economy, and the possibility of incorporating additional functional groups through the choice of the corresponding carbonyl precursor.<sup>7</sup> However, poor conversions are typically obtained when ketones are employed, limiting their use in this reaction. Thus, new active catalysts are required to allow the use of substituted ketones.

Herein we report the synthesis, crystal structure, gas sorption characterization, and catalytic activity in the one-pot three-component Strecker reaction of a new mesoporous MOF,  $[\text{In}_3\text{O}(\text{btb})_2(\text{HCOO})(\text{L})]$ , ( $\text{H}_3\text{btb}$  = 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene acid,  $\text{L}$  = methanol, water, or ethanol), constructed with indium as the metal center (Figure 1). This new material, denoted InPF-110 (InPF = indium polymeric framework), has a structure with hexagonal channels of ca. 3 nm aperture, and it shows remarkable catalytic activity in the Strecker reaction with the use of ketones. The activity of InPF-110 is wide in the scope of this reaction, showing good to excellent activity when used with up to eight different ketones and six different amines.

Reaction of  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  with  $\text{H}_3\text{btb}$  in DMF in the presence of nitric acid at  $150^\circ \text{C}$  affords crystals of InPF-110 (see section 1 of Supporting Information (SI) for detailed conditions; CCDC number 1483220). Single crystal X-ray diffraction analysis indicates that the compound crystallizes in the hexagonal system, space group  $P6_2c$ , with lattice parameters  $a = 31.8903(7) \text{ \AA}$  and  $c = 17.1915(5) \text{ \AA}$ . The inorganic SBUs are formed by three indium atoms in an octahedral coordination environment, sharing a central oxygen atom, and coordinated to six carboxylate groups from the linkers (Figure 1). This type of SBU is commonly found

Received: June 3, 2016

Published: July 15, 2016



## Review

## Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis



Lina María Aguirre-Díaz, Daniel Reinales-Fisac, Marta Iglesias, Enrique Gutiérrez-Puebla, Felipe Gándara, Natalia Snejko\*, M. Ángeles Monge\*

Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco 28049, Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 26 October 2016

Accepted 7 December 2016

Available online 11 December 2016

This publication is dedicated to our friend Natalia Snejko for her contributions to this field.

## Keywords:

p-Metal-organic frameworks (p-MOFs)

Heterogeneous catalysis

Aluminium

Gallium

Indium

Solid-solution MOFs

## ABSTRACT

Through the pages of this review, we describe the most important MOFs so far built with the group 13th elements: indium, gallium and aluminum, with particular emphasis on indium-based materials. We also review the role of these materials as heterogeneous catalysts in several organic transformations. Thus, on one hand, we comment on the MOFs developed along the years with these three p-elements in order to appreciate the evolution of the control of the synthesis process that now allows developing green materials using environmentally friendly conditions. On the other hand, we review the different approaches of these MOFs as heterogeneous catalysts used both in standard well-known organic transformations and in multicomponent coupling reactions.

2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Abbreviations:** IL, ionic liquid; DEF, diethylformamide; DMA, dimethylacetamide; DMF, dimethylformamide; HEH, Hantzsch dihydropyridine; HPP, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine; TEA, tetraethylammonium; TEBA, triethylbutylammonium bromide; TPA, tetrapropylammonium; H<sub>2</sub>PPZ, piperazine; 1,2-H<sub>2</sub>DACH, 1,2-diaminocyclohexane; SpMP, N-spirocyclicmorpholiniumpyrrole bromide; spPP, N-spirocyclicpiperidiniumpyrrole bromide; dma, dimethylamine; 2,2 -bipy, 2,2 -bipyridine; 4,4 -bipy, 4,4 -bipyridine; 1,10-phen, 1,10-phenanthroline; 1,7-phen, 1,7-phenanthroline; dpe, 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene; tmp, 4,4 -trimethylenedipyridine; imH, imidazoles; Hin, isonicotinic (4-pyridinecarboxylic) acid; Hnic, nicotinic acid or 3-pyridinecarboxylic acid; NH<sub>2</sub>Hin, 3-aminoisonicotinate (3-amino-4-pyridinecarboxylic) acid; Hpba, 4-(pyridine-4-yl) benzoic acid; H<sub>2</sub>bpz, 4,4 -bipyrzole; H<sub>2</sub>oxa, oxalic acid; 1,4-H<sub>2</sub>bdc, 1,4-benzenedicarboxylic (terephthalic) acid; 1,3-H<sub>2</sub>bdc, 1,3-benzenedicarboxylic (isophthalic) acid; 1,2-H<sub>2</sub>bdc, 1,2-benzenedicarboxylic acid; 5-H<sub>2</sub>tia, 5-triazoleisophthalic acid; H<sub>2</sub>hfpbb, 4,4 -(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid); H<sub>2</sub>bpydc, 2,2 -bipyridine-5,5 -dicarboxylic acid; H<sub>2</sub>bpda, 2,4 -biphenyldicarboxylic acid; H<sub>2</sub>fda, 2,5-furandicarboxylic acid; H<sub>2</sub>dmda, diphenylmethane-4,4 -dicarboxylic acid; H<sub>2</sub>dpa, diphenic acid or 2,2 -biphenyldicarboxylic acid; H<sub>2</sub>hip, 5-hydroxyisophthalic acid; H<sub>2</sub>abdc, azobenzene-4,4 -dicarboxylic acid; H<sub>2</sub>bpdc, 4,4 -biphenyldicarboxylic acid; 2,6-H<sub>2</sub>ndc, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid; 1,4-H<sub>2</sub>ndc, 1,4-naphthalenedicarboxylic acid; 2,5-H<sub>2</sub>pdc, 2,5-pyridinedicarboxylic acid; 3,5-H<sub>2</sub>pdc, 3,5-pyridinedicarboxylic acid; H<sub>2</sub>sdc, 4,4 -stilbenedicarboxylic acid; H<sub>2</sub>aip, 5-aminoisophthalic acid; H<sub>2</sub>obb, 4,4 -oxybis(benzoic acid); H<sub>2</sub>bsac, 5-bromo-salicylic acid; H<sub>2</sub>tdc, 2,5-thiophenedicarboxylic acid; H<sub>2</sub>chdc, trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid; H<sub>2</sub>imdcH, 4,5-imidazoledicarboxylic acid; H<sub>2</sub>pzdch, 3,5-pyrazole-dicarboxylic acid; H<sub>2</sub>bcim, 1,3-bis(4-carboxyphenyl)imidazolium chloride; H<sub>2</sub>tzdcH, 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid; H<sub>3</sub>ptc, pyridine-2,4,6-tricarboxylic acid; 1,3,5-H<sub>3</sub>btc, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid; 1,2,4-H<sub>3</sub>btc, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid; H<sub>3</sub>poph, 5-(4-carboxy-2-nitrophenoxy)isophthalic acid; H<sub>3</sub>btb, 1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene; H<sub>3</sub>btbb, 4,4,4 -[benzene-1,3,5-triyl-tris(oxy)]tribenzoic acid; H<sub>4</sub>abtec, 3,3,5,5 -azobenzenetetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>aedip, 5,5 -(anthracene-9,10-diylbis(ethyne-2,1-diyl))diisophthalic acid; H<sub>4</sub>bcbaip, 5-(bis(4-carboxybenzyl)amino)isophthalic acid; 2,3,5,5 -H<sub>4</sub>bptec, 2,3,5,5 -biphenyl tetracarboxylic acid; 3,3,5,5 -H<sub>4</sub>bptec, 3,3,5,5 -biphenyl tetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>bttec, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>bzptec, 3,3,4,4 -benzophenonetetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>mdip, 5,5 -methylenediisophthalic acid; H<sub>4</sub>ntc, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride; H<sub>4</sub>tcpt, 3,3,5,5 -tetrakis(4-carboxyphenyl)-p-terphenyl; H<sub>4</sub>tcdpn, 3,3,5,5 -tetrakis(4-carboxyphenyl)-1,4-diphenylnaphthalene; (R)-H<sub>4</sub>ttbbp, (R)-3,30,6,60-tetrakis(4-benzoic acid)-1,10-binaphthyl phosphate; H<sub>4</sub>tbapy, 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene; H<sub>4</sub>btepc, biphenyl-3,3,5,5 -tetra-(phenyl-4-carboxylic acid); H<sub>4</sub>qptec, 1,1,4,1,4,1,4,1 -quaterphenyl-3,5,3,5 -tetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>qqtec, [1,1,4,1,4,1,4,1 -quinquephenyl]-3,3,5,5 -tetracarboxylic acid; H<sub>4</sub>phddip, 5,5 -(9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diyl)diisophthalic acid; H<sub>6</sub>tcpp, 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin; H<sub>6</sub>tcbbp, 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxybiphenyl)porphyrin; H<sub>6</sub>bhc, 1,2,3,4,5,6-benzene hexacarboxylic acid; H<sub>6</sub>tdcpb, 1,3,5-tris(3,5-di(4-carboxy-phenyl-1-yl)phenyl-1-yl)benzene; H<sub>8</sub>tedcomm, tetrakis[(3,5-dicarboxyphenoxy)methyl]methane; H<sub>10</sub>tbcp, tetrakis 3,5-bis[(4-carboxy-phenyl)phenyl]porphyrin.

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [snejko@icmm.csic.es](mailto:snejko@icmm.csic.es) (N. Snejko), [amonge@icmm.csic.es](mailto:amonge@icmm.csic.es) (M. Ángeles Monge).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.003>

0010-8545/©2016 Elsevier B.V. All rights reserved.





Cite this: *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2988

## Anionic and neutral 2D indium metal organic frameworks as catalysts for the Ugi one-pot multicomponent reaction

Daniel Reinares-Fisac, Lina M Aguirre-Díaz,  Marta Iglesias,   
Enrique Gutiérrez-Puebla,  Felipe Gándara \* and M. Ángeles Monge \*

Two metal organic frameworks (MOFs) made of indium and 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene ( $H_3btb$ ) and having a layered structure have been synthesized under solvothermal conditions:  $[In(btb)(H_2O)(DMF)] \cdot L$  (**InPF-50**) and  $[In_2(btb)_2Cl_2]^{2-} \cdot [(CH_3)_2NH_2]_2^{2+} \cdot L$  (**InPF-51**). The structures of both materials have been determined by single crystal X-ray diffraction. The synthetic study which has been carried out demonstrates the influence of the selected indium salt in obtaining each MOF. The structure of both materials consists of pairs of catenated layers, where the metal atoms display coordinated solvent ligands that provide potential open metal sites. The accessibility to these sites along with the presence of Lewis basic sites in the form of uncoordinated oxygen atoms make **InPF-50** and **51** efficient catalysts for the four-component Ugi reaction. We attribute this high activity not only to the presence of both acid and basic sites, but also to their convenient locations in the MOF structures. This is further supported by the comparison with  $[In_3O(btb)_2(HCO_2)] \cdot L$ , **InPF-110**, a highly porous indium MOF that only displays Lewis acid sites, and shows lower activity.

Received 18th December 2018,  
Accepted 5th February 2019

DOI: 10.1039/c8dt04977g

rsc.li/dalton

### Introduction

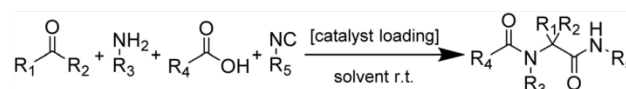
Metal organic frameworks (MOFs) constitute a class of reticular materials, built up by the combination of metal cations and organic linkers to form extended, crystalline structures.<sup>1</sup> The huge range of possible combinations of metal elements<sup>2</sup> and organic linkers,<sup>3</sup> and their structural variability, make MOFs very versatile materials with application in an extensive variety of fields, such as catalytic applications,<sup>4</sup> gas and hydrocarbon storage<sup>5,6</sup> and separation,<sup>7–10</sup> electronic sensors<sup>11,12</sup> and water capture<sup>13,14</sup> and adsorption,<sup>15</sup> among others.<sup>16–19</sup>

The use of MOFs in heterogeneous catalysis is particularly interesting as it is possible to attain different metal coordination environments in active solids, thus being possible to modify the activity and selectivity of the resulting catalysts towards a desired reaction.<sup>20</sup> In this sense, the marked Lewis acid character of indium, and its variable coordination

number make indium MOFs suitable heterogeneous catalyst of adjustable activity.<sup>21–24</sup> Over the years, we have been working in this direction by synthesizing a number of 2D and 3D indium based MOFs with catalytic activity in a range of organic reactions,<sup>25,26</sup> and investigating the influence of the structural features of the MOFs on the activity.<sup>27</sup> Thus, in previous works we demonstrated that the activity of indium MOFs as heterogeneous catalysts in multi-component reactions (MCRs) involving the interaction of multiple substrates in one pot is strongly influenced by the metal cation coordination environment, and the presence of basic Lewis sites in the MOF structure. Following with our structure activity studies, we have developed two new indium MOFs as efficient heterogeneous catalysts in the one-pot four-component Ugi reaction (Scheme 1). These two materials are denoted **InPF-50**  $[In(btb)(H_2O)(DMF)] \cdot L$ , and **InPF-51**,  $[In_2(btb)_2Cl_2]^{2-} \cdot [(CH_3)_2NH_2]_2^{2+} \cdot L$  ( $H_3btb$  = 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene acid,  $L$  = solvent: ethanol, water or methanol), and both of them exhibit highly related two-periodic, layered structures.

Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, Materials Science Factory, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco 28049, Madrid, Spain. E-mail: amonge@icmm.csic.es, gandara@icmm.csic.es

Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedure, characterization, SCXRD crystal data, structure refinement and CIF files; catalytic experimental procedure and background; catalytic activity data and product characterization (PDF file). CCDC 1483221 and 1873905. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt04977g




Scheme 1 Ugi four-component reaction.

# SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

## Angstrom-Resolved Metal-Organic Framework-Liquid Interfaces

Stefano Chiodini, Daniel Reinares-Fisac, Francisco M. Espinosa, Enrique Gutiérrez-Puebla, Angeles Monge, Felipe Gándara  & Ricardo García

Received: 19 June 2017

Accepted: 23 August 2017

Published online: 11 September 2017

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials with a variety of applications in gas storage, catalysis, drug delivery or light harvesting. The optimization of those applications requires the characterization of MOF structure in the relevant environment. Dynamic force microscopy has been applied to follow dynamic processes of metal-organic-framework material. We provide images with spatial and time resolutions, respectively, of angstrom and seconds that show that Ce-RPF-8 surfaces immersed in water and glycerol experience a surface reconstruction process that is characterized by the diffusion of the molecular species along the step edges of the open terraces. The rate of the surface reconstruction process depends on the liquid. In water it happens spontaneously while in glycerol is triggered by applying an external force.

Atomic, molecular and nanoscale resolution images of surfaces and interfaces in technologically relevant conditions are critical to predict and understand the behavior of functional materials and devices<sup>1–3</sup>. Metal-Organic Frameworks (MOFs)<sup>4</sup> are a class of materials that are drawing considerable attention due to their multiple applications in fields such as gas storage, catalysis, drug delivery, optics, or sensing, among others<sup>5–8</sup>. MOFs are crystalline solids built by the joining of metal ions or cluster through organic linkers, to assembly periodic structures with desired topologies. Recent developments emphasize the formation of MOFs able to display a combination of heterogeneity and order. Thus, multi-variate (MTV) MOFs, which are built by the combination of multiple linkers with different functionalities, have shown enhanced gas sorption capabilities<sup>9</sup>, multi-metal or solid solution MOFs have demonstrated controllable catalytic activity<sup>10</sup>, or defect-engineered MOFs are currently emerging as complex materials with tunable sorption (and related) properties<sup>11</sup>. The high crystallinity of MOFs has traditionally allowed their structural characterization with the use of X-ray diffraction techniques<sup>12</sup>, and current efforts are being made to implement the use of high resolution electron microscopy techniques for the study of this class of materials<sup>13</sup>. However, the increase in the degree of complexity and the variety of MOFs applications are demanding the implementation and/or development of novel characterization techniques to enable the understanding of the structure-property relationship in their native functional environment. Those methods should have atomic resolution and enable the characterization of dynamic processes. The atomic force microscope (AFM) has demonstrated its capability to image with high resolution a variety of surfaces and materials in different environments from vacuum<sup>14–16</sup>, to different gas environments<sup>17,18</sup>, to liquid<sup>19–25</sup>.

In this letter we present a dynamic force microscopy method to follow with molecular resolution the evolution of a MOF-liquid interface. The method resolves the positions of the central metal atom and the organic linkers. It has a lateral resolution of 0.3 nm. We provide evidence of the removal of molecular clusters involving 11 atoms along the step edges. The images support a step-like process that involves the removal of half of the Ce cations of the unit cell. This process introduces significant changes on the surface of the material. The surface reconstruction rate depends on the liquid. In water the surface reconstruction happens spontaneously while in a viscous liquid such as glycerol, the surface reconstruction process is induced by the force applied by the AFM probe. We demonstrate the capability of amplitude modulation AFM to characterize the interaction of MOF surfaces in technological relevant environments by providing images of the surfaces and etching processes in the native environment with angstrom resolution.

For this study, we have selected a MOF belonging to the family of RPF-8 (rare earth polymeric framework-8) materials, previously reported by us<sup>26</sup>. This MOF family is made of the combination of rare-earth cations, and a radical organic linker (anthraquinone-1,5-disulfonic acid, AQDS), conferring the materials with high charge mobility. In particular, we have prepared the cerium version of this MOF type. Figure 1a shows a scheme of the

Materials Science Factory, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid, Spain. Correspondence and requests for materials should be addressed to F.G. (email: [gandara@icmm.csic.es](mailto:gandara@icmm.csic.es)) or R.G. (email: [r.garcia@csic.es](mailto:r.garcia@csic.es))